前　言

材料科学是一门新兴的、综合性的学科。随着各种现代技术的发展正越来越受到人们的重视，已逐步形成了一个独立的学科体系。材料科学是一级学科，通常划分为三个二级学科。它们是金属材料、无机非金属材料和有机高分子材料。这三个二级学科之间，并没有不可逾越的鸿沟，复合材料的出现就是一个证明。无机材料物理化学主要是从无机非金属材料领域内的各种材料制品的工艺技术实践中总结出来的共性规律而形成的一门课。这门课的前身是硅酸盐物理化学，其研究领域局限于传统硅酸盐材料和制品。由于近二十年来，迅速发展的电子工业、空间科学、核技术、激光技术、高能电池、太阳能利用等领域对材料性能提出了各种新的要求。因而在传统硅酸盐材料基础上发展出高温材料、高强材料、电子材料、光学材料以及激光、铁电、压电等材料，所涉及的化合物远远超出硅酸盐的范畴，而是整个无机非金属。因此改名为无机材料物理化学。这门课是把基础科学理论，特别是物理化学、结构化学、结晶化学、固体物理中的基本理论，具体应用到无机非金属材料的制备和性能研究上。成为介于基础科学和专业技术之间的一门重要的专业基础课。

这门课有三大部分内容：热力学在无机材料科学与工程中的应用；无机材料的聚集状态；过程动力学。一般讲授学时在70～80学时，实验学时为20学时左右。

国家建筑材料工业局教材办公室聘请天津大学刘方兴教授为本书主审。浙江大学丁子上教授对本书的编写和出版给予了鼓励和支持；上海建材学院潘守彝副教授也曾对本教材提出过不少宝贵意见，在此一并表示衷心感谢。

何先莉副教授对本书单位制的更新给予了很多帮助，做了许多具体工作，刘国庆工程师对本书中的计算机程序提供了宝贵意见。在此一并表示衷心感谢。

我根据审稿中提出的意见作了修改，但限于水平，书中错误和不妥之处在所难免，希望读者批评指正。

编著者

1992年10月于北京

目　录

第一篇　热力学在无机材料科学与工程中的应用

第二篇　无机材料的聚集状态

第三篇 过程动力学

第一篇　热力学在无机材料科学与工程中的应用

第一章　热力学的回顾

热力学可以不依赖物质结构的知识预示出过程的方向和限度，这是一个唯象理论，至今仍有其独特的价值。本章将从统计的角度引出熵，使学生能在回顾热力学的过程中，加深对它的理解

第一节　熵的统计解释

一、判断一个过程是否自动进行的科学方法及重要性

在这个世界上有许多事情是否自动进行可以单凭经验来判断。如高温到低温，高压到低压等。但有更多的情形不能单凭经验。如扩散就不能单凭浓度梯度，而应该以化学位梯度为准(在玻璃分相中可以看到稀往浓处扩散)。又如内能减少不一定是自动过程(否则就用不着自由焓函数做判据)。对一切过程是否自动进行，判断的唯一科学办法就是热力学第二定律，最基本的判据就是熵。

事先判断自动进行的方向及限度的重要性是显而易见的。第一，可以对材料在各种使用场合下的稳定性、可靠性进行判断；第二，可以对新材料合成的最佳工艺条件进行选择；第三，可以对各种材料最佳配方进行预测。

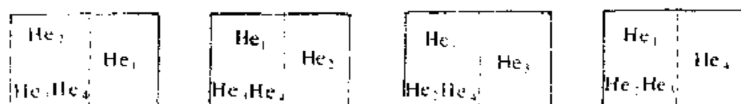
二、为什么熵能成为一切过程是否自动进行的判据

(1)热力学几率

几率、概率、或然率都是一个意思，在英文中是同一个词 Probability，通俗地讲就是可能性的大小。数学几率和热力学几率不完全一样，它们之间有正比关系。下面从一个简化了的实例出发，来分析一个自动进行的过程之微观本质究竟是怎样的。

一个密闭箱中(注意孤立体系的条件由此而来)，中间有一个隔板，一边压力为 101325Pa 的空气，一边为真空。当隔板抽开，即向真空膨胀，然后压力平衡，各为$\frac{101325}{2}$Pa。为了说明这一自动过程的微观本质，我们把气体分子的个数降到 4(压力是无数分子或原子撞击壁的平均效果，现在只是为了便于说明问题才把分子数减少到 4，但对统计问题来说一定是大量分子才精确，这在后面的讨论中将会看到)。假设在密闭箱中装的是一种惰性气体如氦气，一边是 3 个氦原子，一边是 1 个氦原子。设左边压力是 0.75p，右边的压力是 0.25p($p=\frac{RT}{V}n$，当 V、T 恒定时 p 仅与 n 有关)。抽开隔板后，从宏观上看，一定是二边压力趋于相同，如均为 0.5p。从微观上看，一个宏观上确定的状态，其微观状态不一定是一个。比如一个恒定压力的容器中，分子在不

停地运动着，分子的位置在不停地改变，如果仅就位置而言（这当然是简化了的模型）左边为 0.75p、右边为 0.25p 的宏观状态，对应有四种微观状态。

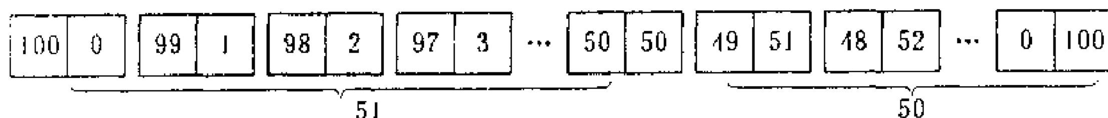


对于 4 个原子，有可能把所有微观状态排出，并把对应的宏观状态也列出。

	宏观状态	分配方式	对应的微观状态	计算方法
①	1p | 0	4 | 0	1	$C_4^4=1$
②	0.75p | 0.25p	3 | 1	4	$C_4^3=4$
③	0.5p | 0.5p	2 | 2	6	$C_4^2=6$
④	0.25p | 0.75p	1 | 3	4	$C_4^1=4$
⑤	0 | 1p	0 | 4	1	$C_4^0=1$
			总计 16	

我们把每一种宏观上确定的状态对应的微观状态数称为热力学几率。对第③种情况来说，热力学几率是 6，数学几率是$\frac{6}{16}$。

从上面的例子，看到一个最本质的问题，那就是宏观上看到的自动过程，从微观上来看就是从热力学几率小的状态往热力学几率大的状态变。然而，热力学的宏观性质，是大量质点综合表现的平均性质，所以一定要有大量的质点组成的体系，几率的概念才真正有意义。上面的例子中，虽然趋向③状态的可能性最大。但 4 个原子都归到一边的可能性也有$\frac{1}{16}$。这和$\frac{6}{16}$之间差别不大，给人以不放心的感觉。这种感觉只要数目一多就会一扫而光。比如，当原子总数从 4 增加到 100（这个数目和实际状况仍相差甚远），单就原子位置分布而确定的状态或分配方式，就从 5 增加到 101。这 101 的数字是怎样得到的可以从下面示意图看出：



由于每一种分布状态都又有很多种实现的可能式样（或微观状态数），100 个分子在二个空间中全部可能式样是 $2^{100}\approx10^{30}$。

那么 101 种分布状态中哪种的热力学几率最大呢？（或者说哪种的可能式样最多呢？）还是均匀混合的几率最大即 50|50 的那种分布状态的几率最大，大到什么程度？可以计算：

$$W=C_{100}^{50}=\frac{100!}{50!50!}\approx10^{29}$$

数学几率就是$\frac{10^{29}}{10^{30}}$。而100个原子都在一边，另一边是真空的热力学几率是$C_{100}^{100}=1$，其数学几率是$\frac{1}{10^{30}}$，这样的数学几率从概率论的观点看就是几乎不可能，若是质点再多则出现均匀分布的可能性还大，而其它状态出现的机会越来越小，以至可以忽略。

从上面的具体例子中我们可以抽出本质的东西即：在孤立体系中，一切自动过程都是使体系自一种几率小的状态变成几率大的状态，直到几率增至最大(在上面的例子中就是直到完全混合均匀达到平衡)为止。因此一个系统处在什么状态就有相应的几率，几率就是系统的状态函数，它可以作为确定过程方向的判据。这也是热力学第二定律的最普遍提法。

(2)热力学几率的两个缺点及熵的引出

用热力学几率做过程自动进行的判据有两个缺点：(i)没有加和性；(ii)与热力学数据无联系。

从概率论知，两个独立事件要同时发生其几率就是等于每个事件发生几率之乘积。所以两个体系微观状态数W_1、W_2在合成一个大体系时，微观状态数或热力学几率$W=W_1\cdot W_2$，是乘积关系而不是加和关系。

有加和性，当然在考虑问题和计算上都有很大便利。为了使所选择的函数具有加和性，同时又不违背几率的数学规律，只有用对数函数。于是另外确定一个函数S，称它为熵。它与W的对数关系成正比。即

$$S = K\ln W \tag{1-1-1}$$

从该式中可以看出当W单方向增大时，S也单方向增大。并不妨碍其作为判断自发过程方向和限度的判据。这也表明熵S是一个状态函数。当体系A和体系B，它们的热力学几率分别是W_A和W_B时，组成新体系$A+B$时，新的热力学几率是$W_{A+B}=W_A\cdot W_B$，代入(1-1-1)式有

$$S_{A+B}=K\ln W_{A+B}=K\ln(W_A\cdot W_B)$$
$$=K\ln W_A+K\ln W_B=S_A+S_B$$

这样，得到的新函数熵，不仅是状态函数，而且具有加和性质。在孤立体系中，一个自动过程是热力学几率增大的过程，也是熵增加的过程。当达到平衡时熵值达到最大。

式中K为比例系数，可以选择$K=\frac{R}{N}$，即波尔兹曼常数，这样选择的好处可以在后面的推导中体会到。式(1-1-1)称为波尔兹曼关系式，是沟通宏观和微观以及热力学和统计力学的一座桥梁。

为了使这个熵判据能够计算，必须建立熵和热力学数据的关系。我们以理想气体恒温可逆膨胀过程为例进行推导。如图1-1-2所示。

始态：气体占有体积V_1；

终态：气体占有体积V_2。

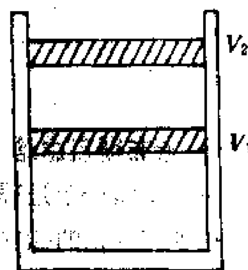


图1-1-2

首先论证热力学几率与体积的关系。设在体积V_1中有1mol的理想气体。其中有N个气体分子。在此体积中气体分子的空间分布是均匀的。设将V_1分为许多小体积v。达到平衡后，每个v中皆有$\frac{N}{V_1/v}=\frac{Nv}{V_1}$个分子。将$N$个分子均匀分配于$\frac{V_1}{v}$个小体积中的可能式样(即热力学几率)是：

$$W_1 = \frac{N!}{\left(\frac{Nv}{V_1}!\right)^{\frac{V_1}{v}}}$$

引用斯透林公式：$\ln N! = N\ln N - N$

$$\ln W_1 = N\ln N - N - \frac{V_1}{v}\left(\frac{Nv}{V_1}\ln\frac{Nv}{V_1} - \frac{Nv}{V_1}\right)$$

$$= N\ln V_1 - N\ln v$$

当体积可逆等温膨胀到 V_2 后，分子数 N 没变，仍划分为同样大小的体积 v，则有：

$$W_2 = \frac{N!}{\left(\frac{Nv}{V_2}!\right)^{\frac{V_2}{v}}}$$

$$\ln W_2 = N\ln V_2 - N\ln v$$

$$\ln W_1 - \ln W_2 = N\ln V_1 - N\ln v - N\ln V_2 + N\ln v$$

$$\ln\frac{W_1}{W_2} = \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^N, \quad \frac{W_1}{W_2} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^N$$

因此，这一等温可逆膨胀过程之熵变可表示为：

$$\Delta S = S_2 - S_1 = K\ln W_2 - K\ln W_1 = K\ln\left(\frac{W_2}{W_1}\right)$$

$$= K\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N = NK\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{1-1-2}$$

另一方面，理想气体恒温可逆膨胀过程的膨胀功可按如下方法求得：

$$\delta Q = dV + \delta A$$

由于理想气体恒温可逆膨胀过程内能无变化，即 $dV=0$，所以：

$$\Delta Q = \Delta A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$n=1$ 时，

$$\Delta Q = RT\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{1-1-3}$$

将(1-1-2)式，(1-1-3)式两式相除有：

$$\frac{\Delta Q}{\Delta S} = \frac{RT}{NK},$$

$$\Delta S = \frac{\Delta Q \cdot NK}{RT} = \frac{\Delta Q_{可逆}}{T}$$

这就是熵增量的计算公式。推导过程中应看出比例系数取波尔兹曼常数 K 的好处。

第二节　吉布斯自由焓和化学势

一、吉布斯自由焓

用熵来做一个过程是否自动进行的判据，其条件是该过程必须在孤立体系中进行，而实际过程很少在真正的孤立体系中进行。一般的过程是在恒温、恒压条件下进行的，如在恒定压力下保温在熔点附近进行单晶生长。当然在非孤立体系中我们也可以把与系统具有能量交换的那一部分环境亦划入系统中，算出两部分熵变之和来判断过程自动进行的方向与限度。即：$\Delta S_{总} = \Delta S_{系统} + \Delta S_{环境} \geq 0$，这显然是很麻烦。如果能够有直接用于一般封闭体系中等温、等压这

样实际过程的判据，那将给我们带来很多方便。这就是要引出吉布斯自由焓的原因。这个函数是如何引出的在普物化中已经学过，此处不作重复，仅把结果表述如下：

吉布斯自由焓 $G=H-TS$。在封闭体系中若变化过程在恒温、恒压的条件之下，且不做非体积功，则有

$$\Delta G\begin{cases}<0, & \text{自发过程,}\\ =0, & \text{可逆过程,}\\ >0, & \text{不可能产生的过程。}\end{cases}$$

二、化学势

有了 S、G 两个热力学函数做判据，为什么还要引出一个新的热力学函数——化学势呢？分析如下：

在热力学中已知在可逆过程中可以应用下列微分式：

$$dU=\delta Q_R-p\mathrm{d}V=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V$$

$$\mathrm{d}H=\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V+V\mathrm{d}p=T\mathrm{d}S+W\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}G=\mathrm{d}H-T\mathrm{d}S-S\mathrm{d}T=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p$$

这些式子看起来没什么复杂，但仔细推敲一下，就会发现似乎有不易解释的矛盾。例如吉布斯自由焓做判据时一定要在等温、等压下才有效，而按照上面的微分式计算，只要是等温、等压，必有 $\mathrm{d}G=0$。这就是说，在恒温、恒压下吉布期自由焓不变。这个结论对不对呢？如果对，如何拿它来做判据？如果不对，错在哪里？这些问题不弄清楚，那么为什么要引入化学势这一函数也不会清楚。

众所周知，在规定体系的热力学状态时，用宏观性质，如体积、压力、温度、粘度、表面张力等这些全叫状态变数，可以分为两类：容量性质和强度性质。当这些性质有确定值时，就说体系处在一定的状态。进一步研究，发现体系的这些性质之间彼此是相互联系，相互制约的。通常只需确定其中几个性质的数值，其余的性质就随之而定，体系的状态也就定了。例如在一封闭体系中，其中只有一种化合物，只有一相，既无相变，也没有化学变化。经验证明，对于此种体系通常只须指定两种强度性质，则其余强度性质也就确定了。只有在这种情况下才有"纯体系的状态是两个强度变数的函数"的说法。严格地说只能是基本上如此，还有例外。

现在可以认识到对于由温度和压力即可确定的体系，例如 1mol 理想气体，当 T、p 确定了，状态也就确定了，无所谓变化，$\mathrm{d}G=0$ 是必然结果。对于有相变和化学变化的封闭体系，由于物质将由一相转移到另一相，或由反应物转移到产物中，所以体系的状态除了 T、p 外还要加上浓度因素。

相变和化学变化往往是在恒温、恒压下进行的，因此起变化的主要物理量是各种物质在各相中的物质的量。要应用状态函数来计算这种变化过程的能量交换以及判断变化方向，就必须找出这些物质的量变量与状态函数之间的关系。设在相变或化学反应进行过程中，系统组成在不断变化，以 $n_1,n_2,n_3,\cdots,n_i$ 代表组成 $1,2,3,\cdots,i$ 的物质的量，用 $n_j\neq n_i$ 表示除 i 物质外，其它物质的物质的量不变。于是有：

$$G=f(T,p,n_1,n_2,n_3,\cdots,n_i)$$

按全微分的概念：

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2,\cdots,n_i}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2,\cdots,n_i}\mathrm{d}p+\sum\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j\neq n_i}\mathrm{d}n_i$$

当 $n_1,n_2,\cdots,n_i,p$ 不变时，$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T$，即 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2,\cdots,n_i}=-S$；

当 $n_1, n_2, \cdots, n_i, T$ 不变时，$dG = Vdp$，即 $(\frac{\partial G}{\partial p})_{T,n_1,n_2,\cdots,n_i} = V$；

∴
$$dG = -SdT + Vdp + \sum (\frac{\partial G}{\partial n_i})_{T,p,n_j \neq n_i} dn_i$$

偏摩尔自由焓 $(\frac{\partial G}{\partial n_i})_{T,p,n_j \neq n_i}$ 称为化学势，并以 μ_i 表示之。

$$\mu_i = (\frac{\partial G}{\partial n_i})_{T,p,n_j \neq n_i}$$

其含意是温度、压力和其它物质的物质的量不变，当物质 i 增加 1mol 时系统自由焓的变化。当化学反应在等温、等压下进行时：

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

于是 $\sum \mu_i dn_i = 0$ 是平衡的条件，$\sum \mu_i dn_i < 0$ 是表示过程自动进行。

到此，可以认识到，在等温、等压的条件下，进行化学反应或相变，其是否能自动进行主要看化学势如何。化学势才是决定化学反应方向或相变方向最本质的因素。在化学平衡中物质有自高 μ 状态变到低 μ 状态的趋势，直到反应物和产物的化学势相等为止。从这个意义上看化学势是化学反应的推动力。在相平衡中某一物质在各相中的化学势随着过程而趋于均等，到达平衡时，物质的化学势在平衡相中都变为一样。从这个意义上说化学势又是物质在各相之间传递的推动力。在相变过程中物质迁移的根本推动力是化学势梯度而不是浓度梯度。这一点以后在讨论旋节分解时还要提到。

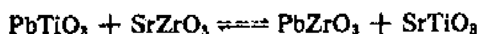
第三节　吉布斯相律的推导

相律就是解决相数目、组分数和自由度这三者之间关系的定律。它是指导相平衡的普遍规律。在推导之前，有必要先把相、组分数和自由度的概念介绍一下。

相：在系统内部物理和化学性质相同而且完全均匀的一部分称为相。相与相之间有分界面，可以用机械的方法把它们分离开。在界面上，从宏观的角度看，性质的改变是突然的。

组分数：组分数是为了表示体系中各种性质所需要的最少物种数，或者是在一定温度、压力下，体系中可以任意改变其数量的物质数目，用 C 表示。

一个体系的化学物质的数目，可随人们考虑方法不同而异，然而体系的组分数却是固定不变的。它代表了体系的一种特征。按照组分数目的不同，可将系统分为单元系、二元系、三元系等。例如由 $PbTiO_3$、$SrZrO_3$、$PbZrO_3$、$SrTiO_3$ 四种化学物质构成的相图可以帮助我们了解在什么样的组成范围是铁电相、反铁电相或顺电相。对研究压电、铁电陶瓷是很有用的。但这种相图却不能叫四元体系相图，由于存在如下平衡反应：



$$PbTiO_3 + SrZrO_3 \rightleftharpoons PbZrO_3 + SrTiO_3$$

使得这四个化学物质中必定存在一个不独立的物质，也就是说在一定温度、压力下，体系中可以任意改变其数量的物质数目只有三个。所以此体系实际上是一个三元体系。这些在讨论三元交互体系时还要提及，此处不再详细讨论。总之：

组分数＝化学物质的数目－独立化学反应数目－独立的限制条件数目

对于刚才的具体例子就是 $C=4-1-0=3$。所谓独立的限制条件，一般是指在同一相之中的浓度限制条件。这一点在讨论相图中碰到实际问题(如果性点处的自由度)时再来分析是比较容易理解的。

自由度：在相平衡系统中可以独立改变的变量(如温度、压力或组分的浓度等)称为自由度。在这些变量中可以在一定范围内任意改变，而不致引起旧相消失或新相产生的数目，叫做自由度数，以 f 表示。

下面推导相律。

要描述一个体系的平衡状态，就必须知道体系中每一相的平衡状态，而要知道每一相的平衡状态，就必须知道每一相中每一种物质的平衡状态。每一种物质的平衡状态通常是用该物质在该相中的浓度及温度和压力这三种强度性质的变量来描述。假定有一平衡体系有 C 个组分分布在 P 个相之中，显然每相中只有$(C-1)$个浓度是独立变量。现有 P 个相，所以独立的浓度变量是$(C-1)P$。另外在这个系统中的温度和压力，对于在平衡时的所有相是相同的；因此除了浓度变量外再加上二个变量——温度和压力。在没有其它外加变量的情况下，在系统中总的变量是 $P(C-1)+2$。

然而，在进一步思考之后，又可以发现，由于体系平衡条件的限制，这 $P(C-1)+2$ 个变量中还有许多并不是完全独立的。我们从化学势作为相变过程判据的基本原理出发很容易证明，一个包含有若干相处于平衡的系统中，每一组分在各相中的化学势是相等的。如果这个系统有 P 个相和 C 个组分。我们可得到 $C(P-1)$个独立方程：

$$\mu_1^a = \mu_1^b = \mu_1^c = \mu_1^d = \cdots = \mu_1^P$$

$$\mu_2^a = \mu_2^b = \mu_2^c = \mu_2^d = \cdots = \mu_2^P$$

$$\cdots\cdots$$

$$\mu_C^a = \mu_C^b = \mu_C^c = \mu_C^d = \cdots = \mu_C^P$$

式中 1，2，…表示组分，$a,b,c,\cdots$表示各相。因为化学势是温度、压力、浓度的函数，所以有一个化学势的等式，就相当于有一个温度、压力、浓度的关系式。这就是说由于平衡条件的限制在$P(C-1)+2$个变量中要扣除 $C(P-1)$个之后，剩下来的才是真正独立变量的数目。这些描述体系状态所需的独立变量的数目，即自由度数 f。这些变量在一定范围内变更时是不破坏体系平衡或者说不引起新相产生或旧相消失。总结上面的意思，归纳成数学形式就是：

$$f = C - P + 2$$

这就是著名的吉布斯相律。对于这一相律的理解将在第二章各节中逐步加深。

第二章　相平衡与相图

相图是描述相平衡关系的几何图形，其原理是属于热力学范畴。而热力学的一个重要作用是判断一个过程的方向和限度，化学过程当然也在其中。几种化合物混合在一起能合成出什么(即往什么方向进行)？最后能得到多少预计的相组成(即限度)？这些是材料制备过程中人们迫切关心的问题，而相图能有效和方便地解决这类问题，因此相图对于材料科学工作者的作用如同地图对于旅行者那样重要。

第一节　一元系统相图

一、在一元系统相图中应掌握的几个基本内容

(一)相图中点、线、区域的含意

由于在普通物理中已学过水的单元系统相图，这里仅就几个重要的但容易被忽略的问题讨论一下。

(1)三相点

同一物质有时可成气态，有时可成液态，有时可成固态，在固态中还可能产生相变，这就是说同一物质在不同的温度、压力下可以不同相状态存在。但是三个相同时共存的只能在唯一的温度和唯一的压强下，这在 T-p 图中表现为一个确定的坐标点。这一点当然也必然是三条平衡曲线的交点，我们把这种点称为三相点。在这点周围可以是三个固相共存，也可以是二个固相一个液相，也可以是气、液、固三相共存。对于水的相图大家都较熟悉，气、液、固三相点其温度为 273.16K，蒸气压是 0.610kPa。由于很接近 273.15K，所以有些初学者往往误认为三相点就是水的冰点，实际完全不是一回事。那么冰点在哪儿呢？有人认为应是在 101.325kPa 处作温度轴的平行线和固液平衡曲线 273.15K 的交点 K 的温度即为冰点(见图 1-2-1)。但经过仔细研究此点并不是 273.15K，而是比 273.15K 稍高，那么这点误差是如何引起的呢？原来三相点是严格的单组分体系，而通常的水的冰点则是暴露在 101.325kPa 空气中的冰-水两相平衡体系。其中水已被空气中的其它组分(如 CO_2、O_2、N_2 等)所饱和，严格地说已不是单组分体系。由于空气中其它组分溶于水中要使单组分体系的三相点温度降低 0.0024K。压力从 0.610kPa 增大到 101.325kPa，温度又要降低 0.0075K。于是有

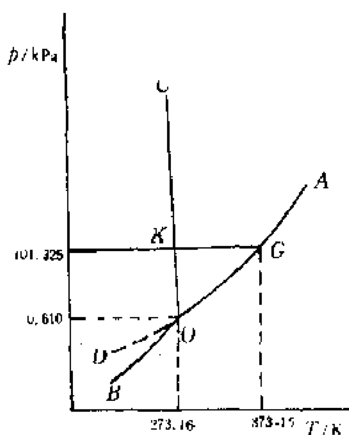


图 1-2-1

$$273.16\text{K} - 0.0024\text{K} - 0.0075\text{K} \approx 273.15\text{K}$$

这才是通常所说在大气中水的冰点——273.15K。

(2)各条平衡曲线的斜率及位置规律

相会于三相点的各单变量平衡曲线的相互排列是其中任一个单变量平衡曲线在三相点外的延长部分必须在其它二曲线之间通过。这一位置排列的规律用克-克方程一分析就可明白。

在热力学中学过克拉贝龙-克劳修斯公式(简称克-克方程式),其形式如下:

$$\frac{dp}{dT}=\frac{q}{T\Delta V}$$

式中 p 代表压力,T 代表温度,q 代表相变热效应,ΔV 代表相变前后的体积变化。根据此公式我们来讨论一下升华、蒸发、熔融三条平衡曲线的斜率:

在升华的情况下,方程式右方都是正值(吸热为正,$V_{气}>V_{固}$);

在蒸发的情况下,方程式右方也都是正值(吸热为正,$V_{气}>V_{液}$);

对于同一物质来说肯定有 $q_{升华}>q_{蒸发}$,所以必有 $(\frac{dp}{dT})_{升}>(\frac{dp}{dT})_{蒸}$。

在熔融的情况下 ΔV 很小,所以斜率一定很大,于是有

$$\left|\frac{dp}{dT}\right|_{熔}>\left|\frac{dp}{dT}\right|_{升}>\left|\frac{dp}{dT}\right|_{蒸}$$

这就证明了平衡曲线位置排列规律。

(3)亚稳区和亚稳相

如果实验时小心控制好条件,可使水冷至 273.15K 以下而仍无冰出现,这种现象称为过冷现象。这时图 1-2-1 中的 AO 线可延伸到 D 点。OD 线在 OB 线之上,这表示过冷水的蒸气压要比同温度下的冰的蒸气压大。过冷水不如冰稳定,因此,在 OD 线上水和蒸气是处于亚稳的平衡状态。过冷水可作为亚稳相,同样许多物质从高温熔融状态较快地冷却经过熔点时来不及结晶得到的玻璃相也是一种亚稳相。在 OD 线之上的整个区域称为亚稳区。因为在各种不同的压力下都可以得到过冷液。显然过冷液的亚稳区是和部分的冰的稳定区域重叠,这在后面讨论较为复杂的单元相图时还要遇到。

下面我们讨论一下为什么不把过冷水及玻璃称做不稳定相而称为亚稳相呢?原因是这样的:一方面亚稳相的蒸气压比同一温度范围内的稳定相高,从热力学的观点看它不如稳定相稳定,迟早要向稳定相转化;另一方面由于热力学所讨论的是平衡过程,这过程可能较快,也可能无限缓慢,但并不能从相图上得到与时间有关的任何信息。所以热力学虽然规定了总的变化趋势,但有许多亚稳相却能在大自然界长期的存在,如玻璃常常经过几百年也未发现结晶。又如室温、常压下的金刚石不如石墨稳定,但大自然的金刚石很少看到有石墨化的迹象,有人估算在常温、常压下须经 10^{100} 年,金刚石中的石墨化才能被检测出来。所以从另一方面看,这些相又是在一定限度内是稳定的。这样,只有称亚稳相较为恰当。

那么为什么会有在一定限度内的稳定性呢?这是因为一个处在亚稳态的亚稳相要向稳定相转化时,在开始一段有限的范围内是要克服一个势垒,吉布斯自由焓是增加的,系统有一个力图回复到原亚稳态的趋势。只有克服了势垒之后才能自发地向稳定相转化。而亚稳态和稳定态之间的能量势垒又是来自界面能。这一点将在讨论相变过程时进行较详细地分析。

(二)同质多晶现象(polymorphism)

同一种化学成分,由于形成时的条件不同,晶体结构上有很大差别,这种现象叫同质多晶现象。当温度和压力的条件产生变化时,它们之间要互相转变,这种现象叫做多晶转变。例如金刚石和石墨,α-石英和 β-石英等。这些虽都是在熔点之下产生的,但在相图中是很明确地表示出来的。

(1)具有多晶转变的单元系统相图中各线、点、区域的含意

①各线之含意(见图 1-2-2)

CD——熔融体(液体)蒸发曲线或称气-液平衡曲线;

CE——晶型Ⅱ的熔融曲线或称液-固平衡曲线，也可以看成是晶型Ⅱ的熔融温度随压力变化之曲线；

BC——晶型Ⅱ的升华曲线；

AB——晶型Ⅰ的升华曲线；

BF——晶型Ⅱ和晶型Ⅰ之间的转变曲线；

GC——为过冷液和蒸气之间的亚稳平衡曲线；

KB——为过冷晶型Ⅱ的升华曲线或过冷的晶型Ⅱ与蒸气间的亚稳平衡曲线；

BG——过热的晶型Ⅰ的升华曲线；

GH——过热晶Ⅰ之熔融曲线。

图 1-2-2 具有多晶转变的单元系统相图

②点

B 点是晶型Ⅰ、晶型Ⅱ、气相的三相平衡点。

C 点是晶型Ⅱ、液相、气相的三相平衡点。

G 点是过热晶型Ⅰ与过冷液体及蒸气之间的亚稳无变量点。

③区域

ECD——熔体的稳定区；

FBCE——晶型Ⅱ的稳定区；

FBA——晶型Ⅰ的稳定区；

FBGH——过热晶型Ⅰ的亚稳区；

HGCE——过冷液亚稳区；

BGC——过冷液和过热晶型Ⅰ的蒸气亚稳区；

KBF——过冷晶型Ⅱ的亚稳区。

(2)可逆和不可逆多晶转变在相图上的特点

在具有可逆多晶转变的单元相图中，多晶转变的温度低于两种晶型的熔点，如图 1-2-3 所示，各相之间的转变关系可表示如下：



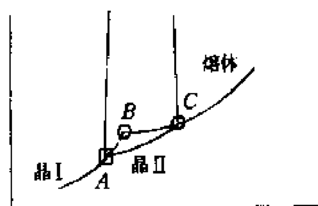


图 1-2-3 具有可逆多晶转变的相图

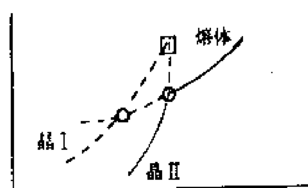


图 1-2-4 具有不可逆多晶转变的相图

在具有不可逆多晶转变的单元相图中，多晶转变的温度高于两种晶型的熔点，如图 1-2-4 所示，各相之间的转变关系可表示如下：



(三)相律在一元系统相图中的体现

在单元体系中，组分的数目 C 等于 1，代入吉布斯相律的公式是：

$$f=1-P+2=3-P$$

用这个式子可得到如下结果：

P	f	平衡的特点
1	2	双变量平衡
2	1	单变量平衡
3	0	无变量平衡

在实际应用相律时，应该注意体系中相的数目不能少于一。当三相共存时，就产生了无变量平衡，也就是说在三相点处自由度为零。

为了加深理解，我们讨论一下等压冷却过程：

在图 1-2-5(a)中 n 点是处在蒸气相的稳定区，按照相律该处仅有一相，自由度 f 应等于 2，

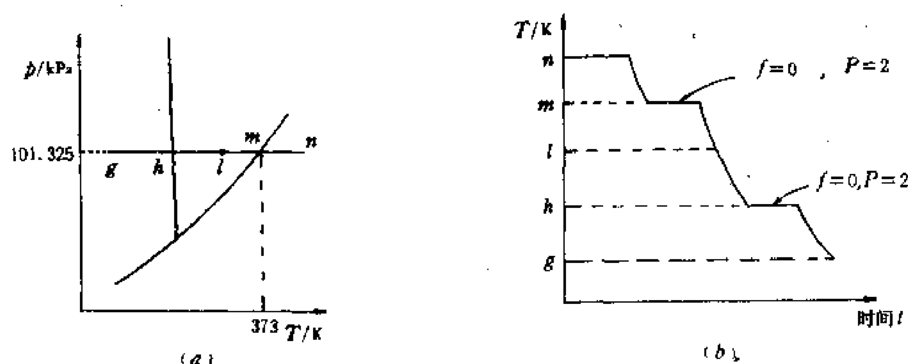


图 1-2-5　在水相图中等压冷却过程图解

也就是从 n 点出发不管是改变压力或是改变温度只要没超出蒸气的稳定区都不会引起旧相的消失或新相产生。但是从 n 点等压冷却到 m 点的过程中自由度 f 却等于 1，其原因是既然称做等压冷却就意味着压力不变，相律公式应改变成：

$$f=1-1+1=1$$

m 点是在单变量平衡曲线上按原相律自由度为 1，也就是说在该平衡曲线上，必须同时改变温度和压力才能保持气-液两相的平衡，在温度和压力两变量中只能有一个是独立的。但在等压冷却时由于压力这一变量固定使得温度亦不能改变。通常的沸点就在此处，或者是水全部沸腾变为蒸气后才能升温，或者是蒸气全部冷凝为水之后才能降温，二相平衡时温度是不变的。所以图 1-2-5(b)中相应于 m 点出现了平台，其自由度 f 为零。其它各点(l,h,g)的情况可按理类推不再重复。

二、SiO_2 系统相图

SiO_2 是具有多晶转变的典型氧化物，其用途很广泛。β-石英可做压电晶体用在各种换能器上，石英玻璃可做光学仪器，也可做耐高温、化学稳定性良好的石英坩埚。以鳞石英为主晶相的硅砖是一种重要的耐高温材料，用于冶金和玻璃工业。正因为其用途广泛，所以 SiO_2 的单元相图是一个被仔细研究过的比较成熟的一个相图。它对上述各种材料的制备和使用有着重要的指导作用。

(1)SiO_2 相图的基本内容(见图 1-2-6)

SiO_2 在常压下的相图是由芬奈研究后于 1913 年发表的。这个相图所标温度实际都是在

101.325kPa 下的各转变温度。也就是说实验工作是在常压下进行的。各变体的蒸气压极小，压力轴（纵轴）并不表示真正的压力数值，画出来的曲线仅仅表示温度变化时压力变化的趋势。从图 1-2-6 中可知 SiO_2 在常压下当温度变化时可以有七种晶相，一种液相，一种气相。通过基本类型的学习我们很容易理解该相图中各点、线、区域的含意，以及哪些变体之间是可逆的、哪些变体之间是不可逆的。此处不再一一写出。但有一个前未提及也是较重要的问题，即一级变体间的转变和二级变体间的转变问题将讨论一下。

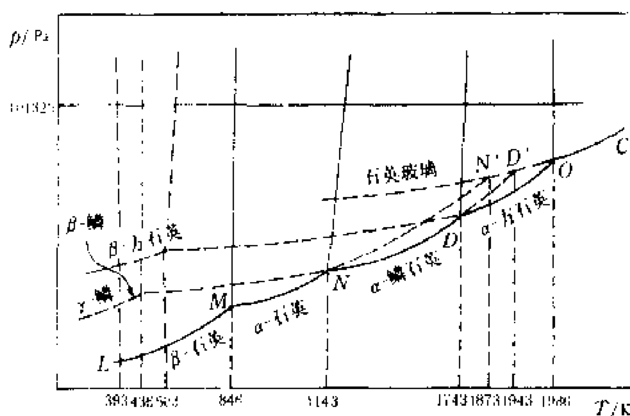


图 1-2-6　SiO_2 系统相图

(2)一级变体间的转变和二级变体间的转变

我们把石英、鳞石英、方石英间的相互变化称之为一级变体间的转变。而把 α-鳞石英、β-鳞

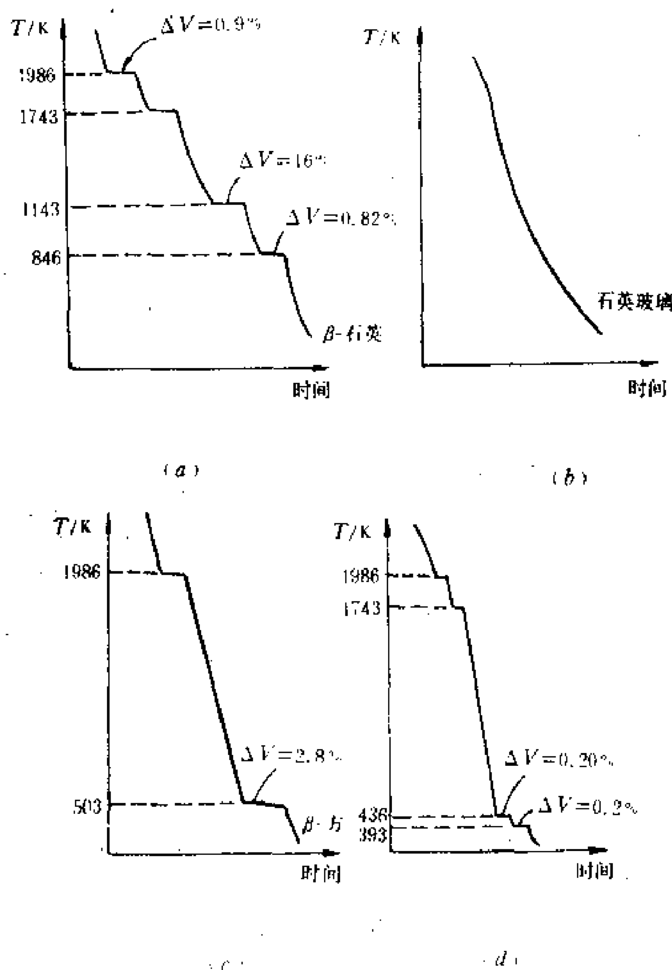


图 1-2-7　SiO_2 熔体四种不同的冷却曲线

石英、γ-鳞石英这种同系列中 α、β、γ 形态之间的转变称做二级变体间的转变(注意不要和以后要讨论的相变理论中一级相变和二级相变的概念混淆)。实验发现一级变体间的转变极为缓慢,有的如方石英往鳞石英转变若没有矿化剂就不能实现(芬奈在研究 SiO_2 相图时是用少量钨酸钠作矿化剂的)。通过对它们结构的研究认识到,一级变体之间在结构上差别较大,相转变时要发生重建性的变化,所以转化困难、速度缓慢。而二级变体之间的结构差别不大,转变时是位移性转变,故转变容易、迅速。由于存在上述情况,SiO_2 熔体在冷却时如果冷却速度不同将会得到各种不同的结果。图 1-2-7 是四种不同冷却过程的示意图。图 1-2-7(a)是极缓慢的冷却,经过了全部的一级变体之间的转变及 α-石英和 β-石英的转变,最后得到的是 β-石英。图 1-2-7(b)是从熔融石英开始快速冷却成石英玻璃。图 1-2-7(c)是从熔融石英缓慢冷却在 1986K 转变成方石英后,再快速冷却,这样一级变体之间的转变来不及进行,一直冷却到 503K 由 α-方石英转变成 β-方石英。最后产物是 β-方石英。图 1-2-7(d)表示从熔融石英极缓慢冷却,经过方石英转变到鳞石英之后又快速冷却,使之在 1143K 时来不及转变成 α-石英,而是一直到 436K 转变成 β-鳞石英,最后在 393K 转变成 γ-鳞石英。从图 1-2-7 我们还可以看到,一级变体间的转变以 α-石英转变成 α-鳞石英时体积变化最大,为 16%;二级变体间的变化以方石英变体间体积变化最大,为 2.8%,鳞石英变体间的体积变化最小,仅仅是 0.2%。这就是为什么以 SiO_2 为主要成分的耐火材料都尽可能以鳞石英为主晶相的原因。

(3)对材料制备的指导作用

①压电晶体的制备

在 32 个点群中,凡是具有对称中心的没有压电性,而没有对称中心的有压电性。通过 X-射线结构分析得知 α-方石英的点群是 $O_h=m3m$,(即 $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$)。β-石英的点群是 $D_3=32$(即 $L^3 3L^2$)。显然 α-方石英是有对称中心,而 β-石英没有对称中心。从相图看,如果我们采用恰克洛斯基方法来培养单晶,则需把 SiO_2 熔融,在 1986K 附近引晶提拉,得到的必是 α-方石英。如果按一般冷却速度降温,得到的最后产物是 β-方石英。虽然 β-方石英的点群符号是 $D_2=222$(即 $3L^2$)应具有压电性,但由于 α-方石英到 β-方石英的转变过程伴随有较大的体积变化 $\Delta V=2.8\%$,在降温过程必然很容易开裂。而且从相图可以看到 β-方石英在室温下毕竟是一种亚稳相,从热力学的角度看它最终是要转变为最稳定的相——β-石英的。所以从各方面考虑,不采用恰克洛斯基方法来培养单晶,而是利用水热合成的方法直接培养 β-石英。水热合成的方法之示意图如图 1-2-8。将石英的籽晶挂在高压釜上端保持温度在 653K 左右,底部是无定形二氧化硅石英碎块,保持温度在 673K 左右。整个高压釜内压力是 40530kPa 并充有稀 $NaHCO_3$ 溶液。由于底部温度高又是无定形二氧化硅,所以溶解度大,这些溶解了的 SiO_2 随着上下温差所造成的热对流上升到上部,在上部由于温度低,溶解度减少出现过饱和,于是在籽晶周围生长,长大成一块大的 SiO_2 单晶。由于温度是在 846K 以下进行(虽然压力是 40530kPa,但 α-石英和 β-石英的转变曲线几乎是直立,而且是向高温方向偏斜),所以生长出的单晶一定是 β-石英,具有良好压电性能并且在常温下使用是热力学最稳定的相。

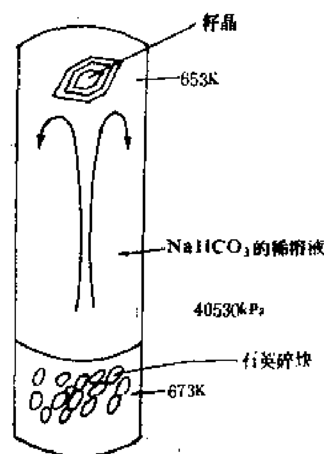


图 1-2-8　水热合成示意图

②硅质耐高温材料的制备

在冶金工业、玻璃工业、陶瓷工业中常用到的硅砖其主要成分就是SiO_2。这种耐火砖多用于做各种冶金炉、玻璃、陶瓷窑炉之窑顶。通过对SiO_2相图的学习，对这种耐高温材料的制备和使用得出如下几条原则：

(a)根据降温和升温时的体积变化，选定以鳞石英为主晶相，烧成温度将在1143～1743K之间选择一恰当温度，一般取中间偏高，并应有较长的保温期和加适当矿化剂以保证充分鳞石英化。

(b)烧成之后降温可以稍快，使其按α-鳞石英→β-鳞石英→γ-鳞石英变化。

(c)在使用时，烤窑过程中应在393K、436K、503K、833K均有所注意，要缓慢进行。在833K以后可加快升温速度。

(d)该种材料在1143～1743K温度范围内使用较为适宜。

(e)若在1743K以上使用要方石英化，当时无妨，大修时多数开裂。

三、$C_2S(2CaO \cdot SiO_2)$系统相图

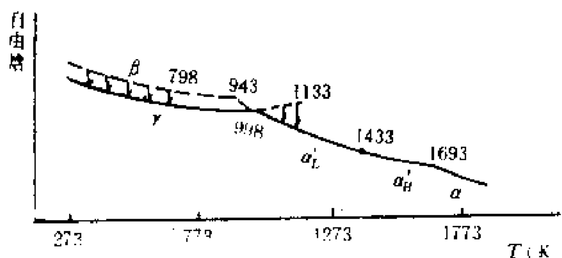
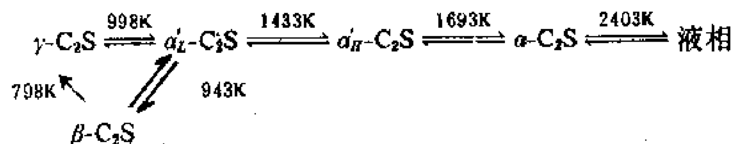


图 1-2-9 C_2S多晶转变图

C_2S的多晶转变对硅酸盐水泥生产具有重要意义。现已发现C_2S有α、α'_H、α'_L、β和γ五种晶型如图1-2-9所示。加热时晶型的转变次序：$\gamma \xrightarrow{998K} \alpha'_L \xrightarrow{1433K} \alpha'_H \xrightarrow{1693K} \alpha$，但冷却时转变次序为：$\alpha \xrightarrow{1693K} \alpha'_H \xrightarrow{1433K} \alpha'_L \xrightarrow{943K} \beta \xrightarrow{798K} \gamma$，综合列出如下：



$$\gamma\text{-}C_2S \underset{}{\overset{998K}{\rightleftharpoons}} \alpha'_L\text{-}C_2S \overset{1433K}{\rightleftharpoons} \alpha'_H\text{-}C_2S \overset{1693K}{\rightleftharpoons} \alpha\text{-}C_2S \overset{2403K}{\rightleftharpoons} \text{液相}$$

798K ↖ β-C_2S ⇅ 943K

由相图可知，α'_L-C_2S平衡冷却时，在998K可以转变为γ-C_2S，但通常是过冷到943K左右转变为β-C_2S。这是由于α'_L-C_2S与β-C_2S结构和性质非常相近，而α'_L-C_2S与γ-C_2S则相差较大(见表1-2-1)。

表 1-2-1

晶 型	结构类型	晶胞轴长(nm)	密度(g/cm^3)	N_g	N_p
α'_L-C_2S	与低温型K_2SO_4结构相似	a=1.880 b=1.107 c=0.685	3.14	1.737①	1.715①
β-C_2S	与低温型K_2SO_4结构相似	a=0.928 b=0.548 c=0.676	3.20	1.735	1.717
γ-C_2S	橄榄石结构	a=0.5091 b=0.6782 c=1.1371	2.94	1.654	1.642

注：①此处α'-C_2S未区分高温型α'_H-C_2S和低温型α'_L-C_2S。

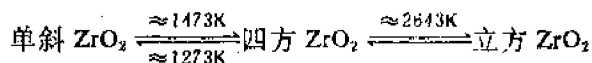
β-C_2S与γ-C_2S的转变是不可逆(单相)转变，同时β-C_2S是介稳状态，在同一温度下，其自

由焓大于γ-C_2S，从798K开始自发转变为γ-C_2S，发生体积膨胀使C_2S晶体粉碎，在生产上出现水泥熟料粉化。此外，β-C_2S具有胶凝性质，而γ-C_2S没有胶凝性。因此，水泥熟料中若发生这一转变，水泥质量就会下降，为了防止这一转变，在烧制硅酸盐水泥熟料时，必须采取急冷的工艺条件。让这一转变来不及进行，使C_2S以β-C_2S的形式保持下来。也可采用加少量稳定剂(如P_2O_5、Cr_2O_3、V_2O_5、Mn_2O_3等)的方法，使与介稳状态的β-C_2S形成固溶体。稳定剂能溶入β-C_2S晶格内，使其晶格稳定，防止β-C_2S转变为γ-C_2S，使β-C_2S在常温下成为稳定。

四、ZrO_2系统相图

ZrO_2在现代科学技术中的应用愈来愈广泛，归纳起来主要是以下三方面：第一，是最耐高温的氧化物之一，熔点达2953K，具有良好的热化学稳定性，可做超高温耐火材料制作熔炼某些金属(如钾、钠、铝、铁等)的坩埚；其次，氧化锆作为一种高温固体电解质可用来做氧敏传感器，利用其高温导电性能还可做高温发热元件；第三，在高温结构陶瓷中使用适当可起到增韧作用。

ZrO_2的相图如图1-2-10所示，有三种晶型，常温下稳定的为单斜ZrO_2，高温稳定的为立方ZrO_2，它们之间的多晶转变如下：



$$\text{单斜}ZrO_2 \underset{\approx 1273K}{\overset{\approx 1473K}{\rightleftharpoons}} \text{四方}ZrO_2 \xrightarrow{\approx 2643K} \text{立方}ZrO_2$$

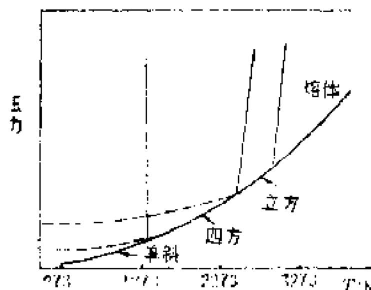


图1-2-10 ZrO_2系统相图

从相图中可见，当温度升高到近1473K时，单斜晶型转变成四方晶型，并伴有5%左右的体积收缩。这个过程不但是可逆的，而且转变速度很快。

由于ZrO_2晶型转化伴有较大的体积变化，因此在加热或冷却纯ZrO_2制品过程中会引起开裂，这样就限制了直接使用氧化锆的范围。为了抑制其晶型转化，不使制品开裂，必须向ZrO_2中添加外加物，使其稳定成立方晶型ZrO_2(固溶体)，详细讨论将在ZrO_2-CaO、ZrO_2-MgO二元相图中进行。

近年来的研究发现，ZrO_2的晶型变化所伴随的体积变化还有可以利用的一面。目前在文献中经常提到的部分稳定二氧化锆材料(Partially Stabilized Zirconia 简称 PSZ)就是利用ZrO_2的部分相变来起到增韧的作用。这种PSZ材料制作方法简述如下：通过添加CaO和Y_2O_3在高温下合成稳定的立方晶ZrO_2。然后，在四方晶稳定的温度范围内进行热处理，析出微细的四方晶，形成立方晶与四方晶两相混合的陶瓷即所谓部分稳定立方晶材料。这种材料的增韧机理是：含有部分四方相ZrO_2的陶瓷在受到外力作用时微裂纹尖端附近产生张应力，松弛了四方相ZrO_2所受的压应力，微裂纹表面有一层四方相转变到单斜相。由于相变而产生5%左右体积膨胀和剪切应变均导致压应力，不仅抵消外力所造成的张应力而且阻止进一步相变，相变时，裂缝尖端能量被吸收，这能量是裂纹继续扩展所需要的能量，使得裂纹不能再扩展到前方的压应力区，裂纹的扩展便停止，从而提高了陶瓷的断裂韧性和强度[14]。

第二节 二元系统相图

一、二元系统相图组成表示法、杠杆规则和相律

二元系统和单元系统不同点在于二元系统中存在着组成可变的相，例如熔融状态的液相其浓度是可变的。由固溶体构成的固相也是一个组成可变的相。因此首先应了解二元系统中

的组成表示方法。

(一)组成表示法

通常是采用物质的质量分数或物质的量分数来表示物质的组成。混合物中任一物质的质量与混合物总质量之比称为该物质在此混合物中的质量分数,用 w 表示。混合物中某物质的物质的量与混合物中各物质的物质的量总数的比值称为该物质的物质的量分数,用 x 表示。在查相图手册时一定要注意这二种不同的表示法,否则在配料计算中要出错。例如 PbO-MoO_3 二元相图中 $PbMoO_4$ 的位置,若是以物质的量分数表示则在 PbO 为 0.5 或 50%的位置上,若以质量分数表示,则在 PbO 为 0.608 或 60.8%的位置上,这二种表示方法之间的换算关系如下。

我们取组分 A 和组分 B 构成的一个混合物,二者的质量分数分别用 w_A 和 w_B 表示,它们的相对分子质量用 M_A 和 M_B 表示。在一个单位质量的混合物中组分 A 的质量是 w_A,组分 B 的质量是 w_B,将这两个数值分别用相对分子质量除,则得到一单位质量的混合物中物质 A 的物质的量 w_A/M_A 和物质 B 的物质的量 w_B/M_B,总的物质的量为 $w_A/M_A+w_B/M_B$。因此,混合物中两个组分的物质的量分数 x_A 和 x_B 可由下式确定:

$$x_A=\frac{\frac{w_A}{M_A}}{\frac{w_A}{M_A}+\frac{w_B}{M_B}}=\frac{w_AM_B}{w_AM_B+w_BM_A}=\frac{w_AM_B}{M_A+(M_B-M_A)w_A} \tag{1-2-1}$$

$$x_B=\frac{\frac{w_B}{M_B}}{\frac{w_A}{M_A}+\frac{w_B}{M_B}}=\frac{w_BM_A}{w_AM_B+w_BM_A}=\frac{w_BM_A}{M_B+(M_A-M_B)w_B} \tag{1-2-2}$$

若要从物质的量分数转换成质量分数,则可从以下二式求得:

$$w_A=\frac{x_AM_A}{M_B+(M_A-M_B)x_A} \tag{1-2-3}$$

$$w_B=\frac{x_BM_B}{M_A+(M_B-M_A)x_B} \tag{1-2-4}$$

仍以 $PbMoO_4$ 为例进行运算,若已知 $PbMoO_4$ 和 PbO 含量 $w_{PbO}=0.608$,求物质的量分数,则由(1-2-1)式

$$x_{PbO}=\frac{0.618\times143.94}{223.2+(143.94-223.2)\times0.608}=0.5$$

反之,若已知 $PbMoO_4$ 中 PbO 的物质的量分数 $x_{PbO}=0.5$,求质量分数,则由(1-2-3)式

$$w_{PbO}=\frac{0.5\times223.2}{143.94+(223.2-143.94)\times0.5}=0.608$$

(二)杠杆规则

在二元相图中我们总是用图示法来表示组成,这不论是对质量分数还是对物质的量分数都是同样方便、简明。即取单位长度的直线来表示组成(见图 1-2-11),直线的两端 A、B 各表示纯组分,即 A 点表示 100%的 A 物质,B 点表示 100%的 B 物质。在线段上的任一点,都相应于体系组分之间一定的比例关系,以 C 点为例,线段 AC 相当于组分 B 的分数,线段 BC 相当于组分 A 的分数。

用这种作图法可推引出一个重要的规则——杠杆规则:假设有 A、B 两个组分构成的混合物,其组成相当于图 1-2-12 中的 D 点,又设该混合物在某一温度范围内分成二相,这两相的组成相当于 E 和 F,如果原始混合物的量用 d 表示,所生成的两个相的量以 e 和 g 表示,则必有

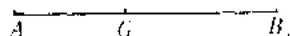


图 1-2-11

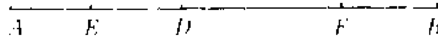


图 1-2-12

$$d=e+g$$

按照作图法，原始混合物中组分 B 的分数是由 AD 线段所决定的，因此混合物中组分 B 的量可以用 $d\frac{AD}{AB}$表示，这个值相当于组分 B 在所生成的两相中的总数，而各相中 B 的量又可用 $e\frac{AE}{AB}$和 $g\frac{AF}{AB}$分别表示，结果得到：

$$d\frac{AD}{AB}=e\frac{AE}{AB}+g\frac{AF}{AB}$$

消去 AB 并将 d 换成 $e+g$，则有：

$$e\cdot AD+g\cdot AD=e\cdot AE+g\cdot AF$$

即
$$\frac{e}{g}=\frac{AF-AD}{AD-AE}$$

从图 1-2-12 看出 $AF-AD=DF$；$AD-AE=ED$。所以：

$$\frac{e}{g}=\frac{DF}{ED}$$

这个式子表明，由原始混合物所生成的两个相的量和从原混合物的组成点到所生成的两个组成点所截成的两线段成反比。这个规则称为杠杆规则。

(三)二元系统中的相律及相图表示法

二元体系中的组分数 $C=2$，据相律得：

$$f=4-P$$

当体系仅有一相时，最大自由度为 3，也就是说，体系的状态由三个可变因素完全确定。这三个可变因素是温度、压力和组成。所以二元体系的相图必须通过三维空间坐标才能作出。组成这一变量可以用作图法表示，前面已讨论过，如果在这基础之上再加上温度轴和压力轴这样就得到如图 1-2-13 所示的“架子”。如果我们把各种组成在不同温度、压力下的相平衡关系用作图的方法描绘出来就得到一个立体的二元系统相图如图 1-2-14 所示。这种立体二元相图的二个侧面如图 1-2-13 中的 CAD 和 EBF 显然就是组分 A 和组分 B 的单元相图。

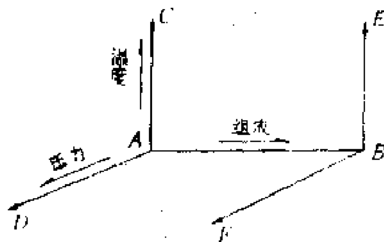


图 1-2-13

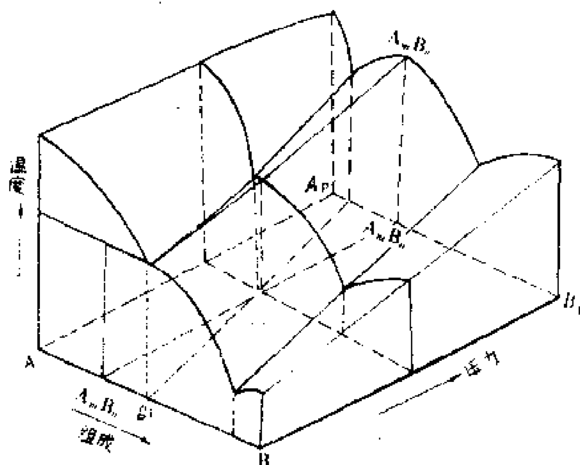


图 1-2-14

压力对于相变或熔融的影响可用克-克方程式来确定，这在一元系相图中已提及。对二元体系讲，当压力提高，体系中的异成分熔融化合物可过渡到同成分熔融化合物的事实，这就是一个例证。图 1-2-14 形象地表示了化合物 A_mB_n 在低压时为不一致熔化合物(即异成分熔融化合物)到高压时转变成一致熔化合物(即同成分熔融化合物)。为什么升高压力可以出现这种变化呢？因为压力的增加一般地总是使物质的熔点提高(水型物质例外)当不一致熔化合物的熔点高出覆盖它的液相线时就转变成一致熔化合物了。

尽管在图 1-2-14 的相图中我们已感觉到压力对合成无机材料的作用。但在目前的实际相图手册中却很少有这种完全的相图。一般只限于表示恒压下(如 101.325kPa)的相平衡关系(所谓等压图)，或者表示恒温下的相平衡关系(等温图)。这种部分的相图是平面与总的相图相截而得到的，最常用的是在 101.325kPa 下的等压图。在等压图的情况下，实际上压力这个变量被固定为一个常数，按照相律

$$f=3-P$$

这就是说最大自由度是 2，即温度和组成。下面我们将讨论等压情况下各种类型的二元相图。

二、二元相图基本类型

(一)不生成化合物，具有一个低共熔点的二元相图

这类相图中的二个组分在液态时可以无限互溶，在固体状态时完全不互溶，各自保持自己的晶格，故当液体结晶时，所析出的晶体的组成和二个纯组分的组成相同。这类体系的相图应该是什么形状的呢？为了使问题理解的透彻应当先讨论一下拉乌尔定律：

纯液体在一定温度具有一定的蒸气压，如果溶剂中加入少量的任何溶质，必须会降低单位容积中溶剂分子的浓度，因而也减低了单位时间内单位面积上可能由液相飞进气相的分子数，结果在较低的蒸气浓度下(或在较小的蒸气压力下)液体与蒸气间已可达到平衡(见图 1-2-15)。因此，溶剂在溶液上的饱和蒸气压，恒小于纯溶剂上的饱和蒸气压。而且，溶液中溶质浓度愈大，蒸气压下降也愈多。

溶剂蒸气压与浓度之间的关系式可表示为：

$$p_1=x_1p_1^0 \tag{1-2-5}$$

式中 p_1 为溶液面上溶剂的蒸气压，x_1 代表溶液中溶剂的物质的量分数，p_1^0 为同温度下纯溶剂的蒸气压。由于 x_1 值必定小于 1，所以 p_1 必定小于 p_1^0。式(1-2-5)就是拉乌尔定律。



图 1-2-15

加入溶质，使溶剂分子在液相的物质的量分数降低。为了维持平衡，溶剂分子在气相的浓度，也就是溶剂的蒸气压必然下降

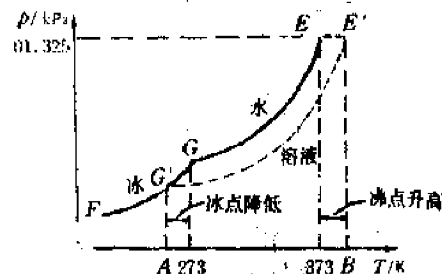


图 1-2-16

在纯溶剂中加入非挥发溶质后蒸气压要降低，从而溶液的沸点升高，而溶液的冰点要降低

若是含有非挥发性溶质的溶液，由于降低了溶剂的蒸气压，也就降低了溶液的总蒸气压。这必然导致沸点上升和凝固点下降。这可以通过图 1-2-16 得到说明。在图 1-2-16 中 GF 线代

表冰的蒸气压曲线，EG 线代表纯水的蒸气压曲线，$E'G'$ 线代表溶液的总蒸气压曲线（对于非挥发性的溶质，溶液的总蒸气压几乎和减少了的溶剂蒸气压相等）从图中很容易看出，由于蒸气压降低要使溶液的蒸气压达到 101.325kPa 出现沸腾必须提高温度到 B。同样也是由于蒸气压降低，要使水结冰需要比 273.15K 更低的温度 A。

如果加入了挥发性物质又如何呢？在这种情况下对于沸点和凝固点要分开讨论，因为在沸点时只要溶液的总蒸气压达到 101.325kPa，气泡就可上升破裂出现沸腾，所以当挥发性物质加入溶剂中，由于这些溶质参与溶液的总蒸气压，通常都使沸点降低。对于凝固点来说情况就比较复杂，这要看凝固时是否是析出纯溶剂的晶体。如果是（比如从海水中结的冰，其中含盐极少），那么凝固点仍然是下降，而不是上升，因为这里所说的溶液的凝固点就是溶液中溶剂具有与纯固态溶剂相同蒸气压时的温度。即使是加入了挥发性物质，虽说溶液总的蒸气压上升，但是溶剂的蒸气压仍然是下降，所以凝固点仍然是下降。那么有没有凝固点上升的现象呢？有的，这些将在讨论固溶体相图时再分析。由此我们得到一个重要的启示，就是利用拉乌定律解释凝固点下降时，只能适用于被析出的固体的成分和纯溶剂相同的条件下，不难发现目前要讨论的二元系统完全符合这一条件，因为这二组分在固态时完全不互溶，在冷凝时析出的晶体组成和二个纯组分的组成相同。我们用 A、B 表示两个纯组分（见图 1-2-17）。A 的凝固点（或熔点）温度是 T_A，B 的凝固点温度是 T_B。当在纯 A 的熔体中加入熔质 B 时，凝固点要下降，随着 B 的含量增加，凝固点下降也增加，于是可以得到一个曲线 T_AP。同样在 B 的熔体中加入 A 时，凝固点也要下降，于是得到另一曲线 T_BQ，两线相交于 E 点。T_AE 线表示了各组成混合物（x_A+y_B）升温熔融后降温过程中开始析出 A 晶体的温度的曲线。也可以理解为 A 固相在熔融的液相中最大饱和温度-组成点的轨迹。T_BE 线表示了各组成混合物，升温熔融后降温过程中开始析出 B 晶体的温度曲线。也可理解为 B 固相在熔融的液相中最大饱和温度-组成点的轨迹。虽然在 T_AET_B 线以上全部为液相，故我们又称 T_AE 和 T_BE 为液相线。在液相线上的一点（E 点除外）表示该组成的液相和一个结晶相在相应温度下处于平衡。

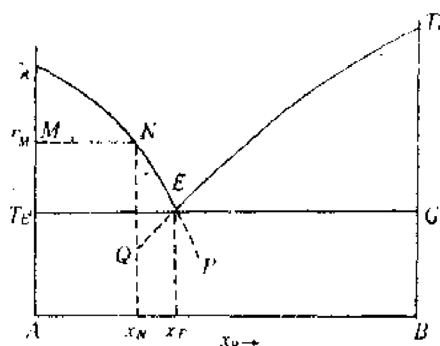


图 1-2-17　不生成化合物，具有一个低共熔点的二元系统相图

液相线交点 E 称为低共熔点，在该点处液相将同时对 A、B 饱和，也就是 A 和 B 两种晶相将同时析出。由于在该点处是三相平衡，按相律自由度为零，故称为无变量点。在此点，当加热或冷却体系时，仅仅是引起增加或减少液相对固相的比例量，温度和液相的组成没有变化。低共熔点的位置是由实验确定的。

通过低共熔点 E 可作一条相当于温度 T_E 的恒温线，在此线以下温度，体系全为固相；在此线以上温度，固相和液相处于平衡，或全部是液相。我们把这条线称为固相线(solidue)。

从图 1-2-17 可以看到整个相图分为四部分：T_AET_B 以上是液相区；T_EEG 以下是固相区域（晶体 A 和晶体 B 的混合物）；T_AET_E 面积为晶体 A 与溶液呈平衡的区域；T_BEG 面积为晶体 B 与溶液呈平衡的区域。后两区域内的液相组成可用联结线（等温线）与对应曲线的交点决定之（如图 1-2-17 中的 MN 线表示温度在 T_M 时的晶体 A 与该温度下组成为 x_N 的液相平衡）。

现在以相律为指导，讨论不同组成的液体冷却时所发生的变化，见图 1-2-18。

点 1，当温度高于 t_1 时，系统是单变量，即自由度为 1（相当于单元系统相图中等压降温）。

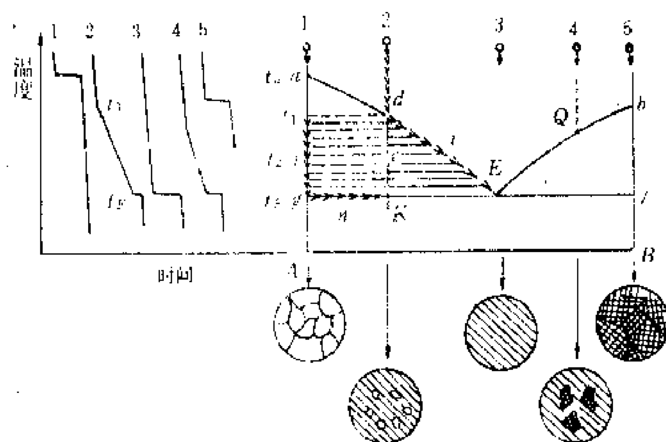


图 1-2-18 二元相图,冷却曲线及析晶过程示意图

温度继续降低,在 a 点有固相 A 析晶出来,使系统变为无变量。因为固相 A 的析晶是在 101.325kPa 下进行,压力不变,自由度 $f=1-2+1=0$,这时结晶所放出的热量补偿了冷却时失去的热量,温度就维持恒定不变(见图 1-2-18 中 1 的冷却曲线)。纯物质 B(点 5)的冷却过程与上述情况相同。

点 2,当温度高于 t_1 时,系统是双变量,这意味着必须固定温度和组成才能确定此系统。换句话说就是对于 2 点组成的系统,当处于 t_1 温度以上时,在一定范围内改变组成或改变温度都不会引起新相的出现和旧相的消失。比如我们往坩埚内掺入了少量的 B 物质,使 2 点的组成发生稍许变化,但只要在 t_1 温度以上,在系统平衡之后,仍然是均一的液相。当然如果 2 点的组成不变,那么在冷却时只能沿 $2d$ 线下降,但这并不意味这个系统在这段范围内不允许有二个独立的变量。温度冷却到 t_1 时,系统达到了液相线上的 d 点,这说明该组成在这个温度时,熔体已对 A 物质饱和,所以 A 开始析晶出来。由于结晶过程要放出凝固热,所以使系统的冷却速度变慢(见图 1-2-18 中冷却曲线 $2t_1$ 到 t_E 一段)。随着结晶 A 的析出,熔体中含 B 就较多,因此,凝固温度连续沿 dE 线下降。在这范围内的任一温度,固相与液相的数量比例由杠杆规则决定。例如在 t_2 时,

$$\frac{固相的量}{液相的量}=\frac{ei}{je}$$

从图 1-2-18 中联结线的虚线部分和实线部分的长短变化可以看出:温度继续降低时,这种比例是相应改变的。系统在 dE 这一阶段是属于单变量,温度与液相组成由曲线 dE 代表。如果固定了温度,液相组成也就固定了。反之,组成固定后,也只有唯一的平衡温度。

温度到达 t_E,又有固相 B 析出,这时熔体同时为 A、B 两种物质所饱和,系统为无变量($f=2-3+1=0$)。液相组成为 E 始终不变,而 A 和 B 两种物质以 E 点组成的比例析出。

另一方面,当液相组成沿 dE 变化的同时,固相组成没有变化(因为析出的是纯 A 物质),仅仅是温度随着下降,所以固相路线是沿 A 轴从 t_1 降到 t_E。当温度降到 t_E 后,体系将在该温度停留一段时间,直到液相干涸,在此点液相组成不变,而数量逐渐减少,固相组成沿 gK 方向移动。当固相组成为 n 时,固相量/液相量$=KE/Kn$,当最后一滴液(组成仍为 E)干涸时,固相组成正好和原始组成相同,此时由于消失了一相,系统又成为单变量,温度继续下降直到室温。

因为在 d 点就有晶体 A 析出,温度从 t_1 下降到 t_E,这时 A 晶体要逐渐长大,而在 t_E 温度维持不变的一段时间内,有小晶体 A 和 B 同时析出,所以组成点 2 的最后产物中存在有较大的 A

晶体颗粒，还有小晶体 A 和 B 包围着。

点 3，两种物质（A 和 B）同时在 t_E 温度凝固，在此温度停留的时间最长，这可从图 1-2-18 冷却曲线 3 的横平段最长看出。

点 4，和点 2 的冷却情况相似，不过最初在 Q 点析出的晶体是 B 不是 A，所以最后产物中存在有大颗粒的晶体 B，还有小晶体 A 和 B 包围着。

最后讨论一下泰曼三角形的概念，从冷却过程的分析可以知道，各种不同的组成冷却时，在低共熔温度处停留的时间（或冷却曲线中平台的长度）是不一样的，愈靠近纯组分，则在低共熔温度停留时间愈短，愈靠近低共熔点则停留时间愈长。如果我们将各个混合物熔体的冷却曲线上量得相当于低共熔温度的水平段的长短，然后垂直于组成轴一一画出（见图 1-2-19）经过这些线段的末端画二条直线，就得到一个三角形，三角形的高相当于所需寻找的低共熔物组成 x_E 的位置。我们把这个三角形称为泰曼三角形。泰曼三角形法亦可求得同成分或异成分熔融化合物的准确组成，因为这些组成位置在三角形上的高度等于零或最大（见图 1-2-22）。

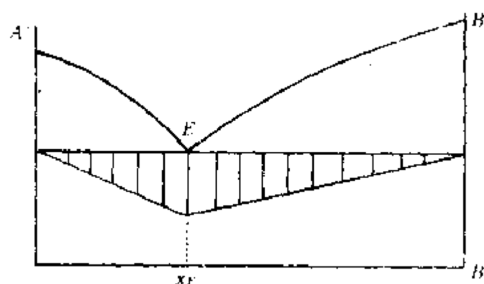


图 1-2-19 泰曼三角形

（二）具有一个同成分熔融化合物的二元系统相图

同成分熔融化合物亦称一致熔化合物。它的含义是该化合物在熔融时，所得液相的组成与化合物固相组成相同。由于化合物有确定的同成分熔点，并且此熔点在加入其它任一纯组分时会降低，直到和两边纯组分的液相线相交得到二个低共熔点 E_1、E_2 为止（见图 1-2-20）。从图中可以看出化合物熔点 C 是化合物本身液相线的最高点。整个相图被划分成七个区域，这已在图 1-2-20 中清楚标出。

这种相图实际上可以看成是两个简单二元体系相图。其任何组成的熔体的结晶途径及其平衡状态（即冷却过程中的变化）和前述的无化合物生成的二元体系基本一样。因此，无论体系中形成有多少个一致熔化合物，而使相图复杂化，但当将它划分成几个简单体系后，问题的讨论就显得简单而容易。

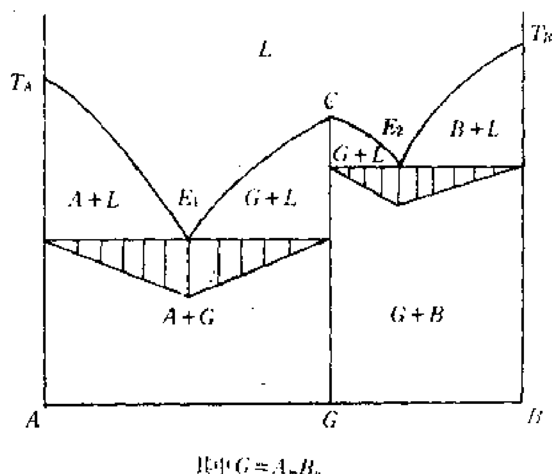


图 1-2-20 具有同成分熔融化合物的二元体系相图 其中 $G=A_mB_n$

值得注意的是一致熔化合物熔点 C 处出现的情况。同成分熔点 C 处是固-液二相平衡，按照等压情况下二元系统相律计算，应当是单变量性质，但实际上在此点自由度为零。这种现象发生的原因是由于在同成分熔点处，固相和液相的成分相同，实质上体系已成为特殊的单组分体系。这种在特殊条件下，要求平衡二相为相同组成而使体系消失一个自由度的点称为呆性点（indifferent point）。

一致熔化合物若是一个非常稳定的化合物，甚至在熔融时也不解离，那么相应的液相线就会出现尖峭高峰形（见图 1-2-21C' 点），若化合物部分分解时，熔化温度将降低，所以化合物愈不稳定，最高点也愈平滑（见图 1-2-21C 点）。从曲线的平滑程度，可以近似地推算熔融态内化

合物的分解程度。

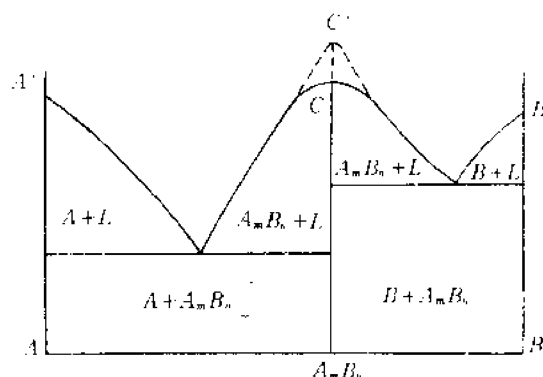


图 1-2-21 化合物的液相线，平滑或尖锐示意图

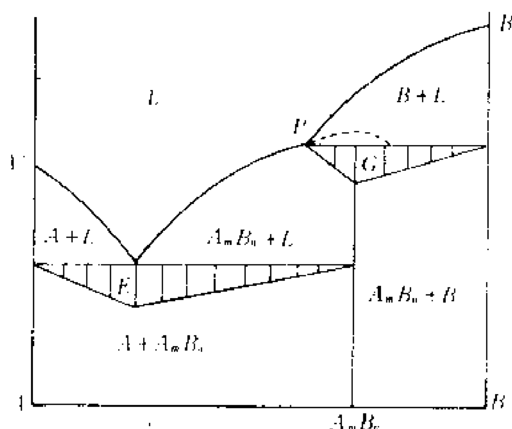


图 1-2-22 具有一个不一致熔化合物的二元系统相图

(三)具有异成分熔融化合物的二元体系相图

体系中所形成的化合物只能在固态中存在，不能在液态中存在，因为当加热这类化合物时，还不到其熔点，化合物就分解成为溶液和另一固体。具有这种化合物的相图如图 1-2-22 所示。在该图中化合物 A_mB_n 的固液平衡曲线的亚稳延线是用虚线表示的，虚线的顶点应该就是化合物的同成分熔点。但是，在这个温度到达以前，固体化合物已经不稳定了，而是分解成溶液和另一固相。在图 1-2-22 中就是分解为组成为 P 的溶液和纯组分 B。显然分解后的溶液的组成和原化合物的组成是不相同的，这是一种异成分熔融过程。这类化合物称为异成分熔融化合物，或称不一致熔化合物。

这类相图是不能划分成二个简单的二元相图。因此其析晶过程就比较复杂，特别是当冷却过程中液相路线经过转熔点 P 时。

下面讨论三种配比的混合物熔融至液相后再冷却的过程。这三种配比的位置如图 1-2-23 所示。

这三种配比是这样选择的：1. 含 A 多于转熔点 P 中的 A；2. 含 A 量在 P 和 A_mB_n 之间；3. 含 A 量少于 A_mB_n 中的含 A 量。

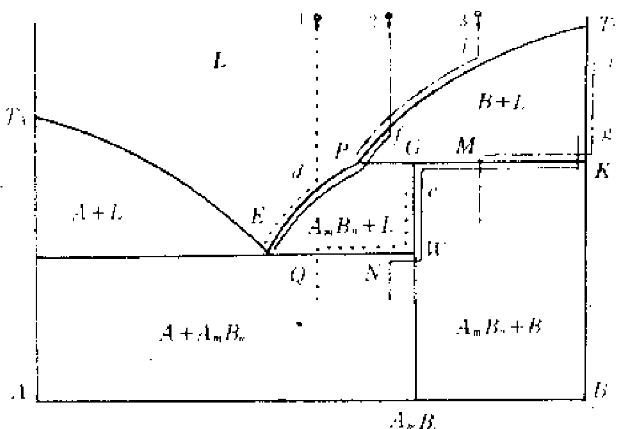


图 1-2-23 具有异成分熔融化合物的二元相图各种配比之析晶过程

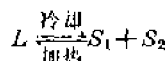
1 点：在冷却配比为 1 的熔体时，温度降到 d 点处开始有 A_mB_n 化合物析出，与 d 平衡的固相组成在 e 点。液相组成在继续降温过程中沿 dE 曲线变化。当液相组成到达 E 点时，固相路线达到 W 点。此时由于三相平衡(A, A_mB_n 和 L)体系自由度为零，不再继续降温，液相组成停留在 E 点，同时不断析出固相 A 和 A_mB_n，直到干涸。固相组成中由于 A 晶体的出现，由 W 移到 Q，当固相组成到达 Q 点时根据杠杆定律可知液相量为零。体系自由度由于消失一相而增加为 1，体系继续降温直至室温。最后产物是 A 和 A_mB_n 二种晶相，A 和 B 的总配比和 1 相同。

3 点：在冷却配比为 3 的熔体时，温度降到 i 点处开始有 B 晶析出，与液相 i 平衡的固相为 j。液相组成在继续降温过程中沿 iP 曲线变化。当液相组成到达 P 点时，固相路线到达 K 点。此时由于三相平衡(B、L 和 A_mB_n)体系自由度为零，不再继续降温，液相组成停留在 P 点，同时液相和 B 晶体相互作用生成 A_mB_n(即 $L+B \rightarrow A_mB_n$)，液相和 B 晶体的量在不断减少，A_mB_n 的量在不断增加，所以固相组成沿 KM 变化。当固相组成达到 M 点时，从杠杆定律可知最后一滴液相消耗尽了；此时体系少了一相，自由度增加为 1，由于 M 点一直沿等浓线(垂直于组成轴的线)降至室温。最后产物是 B 晶体和 A_mB_n 晶体，A 和 B 总的配比和原始配比 3 相同。

2 点：这个配比的析晶过程是比较复杂的。当温度降至 f 点时，配比为 2 的熔体中有 B 晶体析出，与 f 液相平衡的固相为 g。温度继续下降，液相组成沿 fP 变化，当液相组成到达 P 点后，固相路线到达 K 点，此时体系开始三相平衡(B、L 和刚开始析出的 A_mB_n)，体系自由度为零，不再继续降温，液相组成停留在 P 点，同时液相和 B 晶体相互作用生成 A_mB_n。在这转熔反应的过程中，固相组成沿 KG 变化，当固相组成变化至 G 点时，由杠杆定律可知液相还没消耗完而 B 晶体已先消耗完毕，此时体系消失一相自由度增加为 1，又开始继续降温，液相组成沿 PE 变化而固相路线沿 GW 变化。当液相组成变化至 E 点，熔体对 A 和 A_mB_n 两者同时饱和，也就是要同时析出 A 和 A_mB_n(即 $L \rightarrow A+A_mB_n$)直至液相干涸。在此共熔反应的过程中由于三相平衡，自由度为零，温度保持不变，固相组成由 W 至 N。当固相组成到达 N 之后说明液相已消失，自由度恢复为 1，固相组成由 N 沿等浓线降至室温。最后产物是 A 晶体和 A_mB_n 晶体，A 和 B 总的配比和原始配比 2 相同。

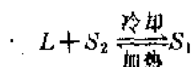
从讨论三种熔体的结晶过程中可看到，结晶结束点有二种可能，一是结束于低共熔点，最后得到的产物是 A 和 A_mB_n 晶体；另一种是结束于转熔点 P，得到的最后产物是 B 和 A_mB_n 晶体。决定结晶结束点的因素是视原始配比中含 A 量较化合物 A_mB_n 中含 A 量多或少而定。

低共熔点和转熔点的相反应本质是有区别的，这反映在相当于该二点的液相状态点和与之处于平衡的二个固相的状态点之间的排列位置各有特点。低共熔过程可表示成：



$$L \underset{\text{加热}}{\overset{\text{冷却}}{\rightleftharpoons}} S_1+S_2$$

这里 S_1 和 S_2 相当于和低共熔点处液相 L 平衡的二个固相，具体到图 1-2-23 就是 A 和 A_mB_n。将低共熔点处于平衡的三个相的状态点相互排列形式表示出来，如图 1-2-24。若将转熔过程的状态点排列位置表示出来，如图 1-2-25。所以转熔过程的相反应式是：



$$L+S_2 \underset{\text{加热}}{\overset{\text{冷却}}{\rightleftharpoons}} S_1$$



图 1-2-24

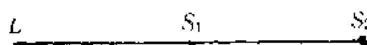


图 1-2-25

最后讨论一下转熔过程中所发生不平衡结晶的情况。当不一致熔化合物生成时，转熔过程可能进行得不平衡，即由液相析出的化合物晶体可能会将待溶解的剩余的固相包围起来与液体隔离开(所以有许多书上又称为包晶反应)，而使转熔过程中断。由于液相只和一种固相(如图 1-2-26 中的 A_mB_n)直接接触，出现二相平衡的假像，当继续冷却时，液相组成将变化到低共熔点处结晶才最后结束。凝固后的产物的显微结构由于结晶不平衡的结果，会导致不平衡的三相结构出现，即转熔物质的晶体(如 B 晶体)不一致熔化合物的晶体(如 A_mB_n)和低共熔物(如 A

$+A_mB_n$)。显然如出现上述不平衡结晶的情况，作泰曼三角形不能对化合物组成提供出正确的结果。

这种不平衡结晶的情况，在低共熔过程中是不会出现的。

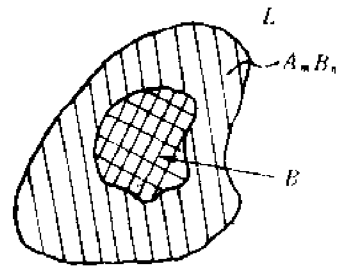
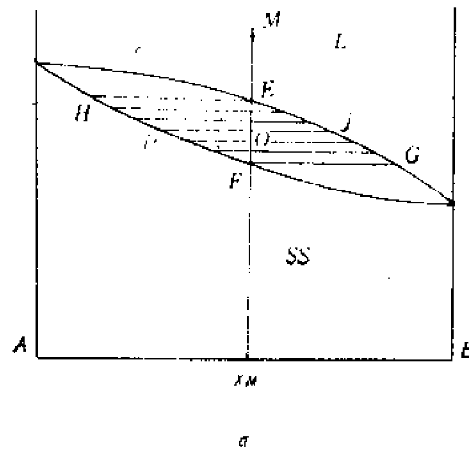


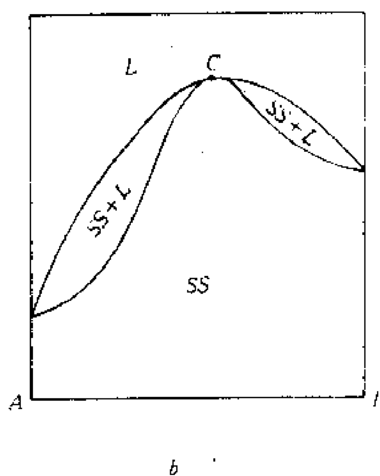
图 1-2-26　包晶示意图

(四)生成连续固溶体的二元相图

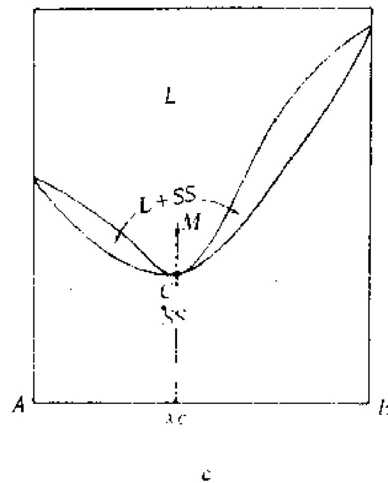
当体系的二组分不论在液态或固态均为无限互溶，这就构成了具有连续固溶体的二元体系，其相图形状如图 1-2-27 所示。因为在体系中不可能存在二个以上的相，即固溶体和液体。所以体系没有三相平衡的共熔点或转熔点，除非在特定的条件下(如果性点)这个系统不可能成为无变量的。在图 1-2-27 中画出的三种相图都属于生成连续固溶体的二元相图，若再细分我们把图 1-2-27 中(a)称为所有混合物的凝固点处于纯组分凝固点之间的连续固溶体的二元相图；(b)称为凝固点曲线有一最高点的连续固溶体的二元相图；(c)称为凝固点曲线有一最低点的连续固溶体的二元相图。



a



b



c

图 1-2-27

在分析这类相图的析晶过程之前，我们先讨论一下为什么会出现凝固点上升的问题。在图 1-2-27(a)、(b)两相图中都有凝固点上升的情况。范特荷夫为了解释这些不正常现象，引入了"固溶体"这一名词，他假定体系在冷却过程中部分溶质随同溶剂同时析晶出来，也就是析出的不是纯溶剂，而是把溶质也带入晶格，这反常现象在是由于析出的不是纯溶剂造成的。现在已

有大量实验证实范特荷夫的假设是对的，从这类体系的熔体中析晶出的固体既不是纯组分，也不是一个恒定配比的化合物，而是配比在随温度变化而变动的固体溶液（简称固溶体）这样凝固点是否下降就要看溶液的蒸气压曲线和固溶体的蒸气压曲线交点所在位置了（图 1-2-28 (a)、(b)）。

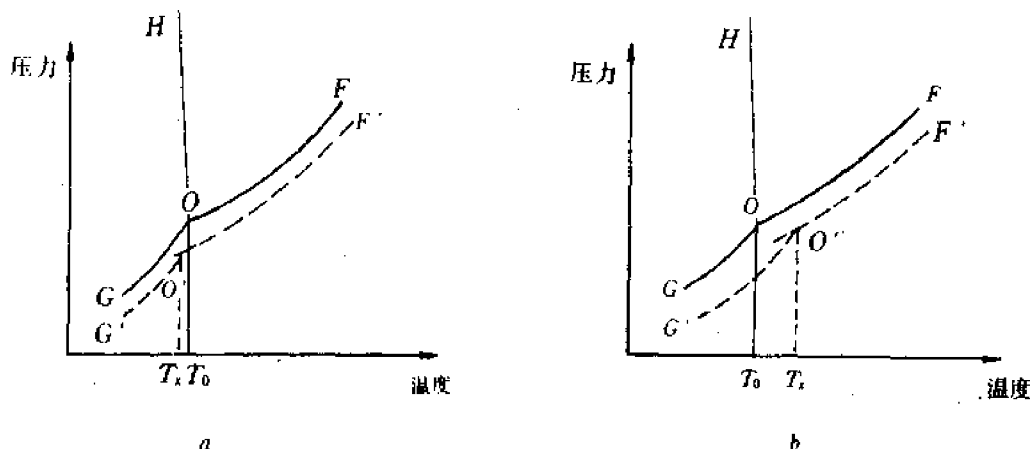


图 1-2-28　在形成固溶体的系统中出现凝固点上升或下降的示意图

图 1-2-28 中，*FO* 是纯溶剂的蒸气压和温度之间的关系曲线，*GO* 是纯固态溶剂的蒸气压和温度之间关系曲线，交点 *O* 为固、液蒸气压相等时的温度，即三相点温度。三相点和常压下的凝固点有差别，这个差别决定于 *OH* 的斜率，但许多物质的熔融曲线 *OH* 都几乎垂直于温度轴，差别一般很小。为了讨论方便，这里粗略地把三相点温度 T_0 视为凝固点。当加入第二种物质后，蒸气压在固液二相中均有所下降（图 1-2-28 虚线所示）。在图 1-2-28(*a*)中是加入第二种物质后液相蒸气压下降多，固相蒸气压下降不多，这种情况导致凝固点下降($T_x<T_0$)。这种情况往往是组分 *A* 是高熔点，加入了低熔点的 *B* 之后出现（如图 1-2-27(*a*)中的 *B* 加入到 *A* 的液相中），由于 *B* 的熔点低，在平衡时液相中 *B* 组分多蒸气压下降多，在固相中 *B* 组分少蒸气压下降少。在图 1-2-28(*b*)中则相反，加入溶质到液相中，使液相蒸气压下降不多，而固相的蒸气压下降的多，这导致凝固点上升。这通常是高熔点的 *A* 加入到低熔点的 *B* 的液相中出现（如图 1-2-27(*a*)右边的情况）。

从上述讨论中可看出这样一个规律：即在任意给定温度下，在液相里，能降低凝固点的组分浓度高于它在固相中的浓度；反之，在固相中加入后会升高凝固点的组分浓度，高于它在液相中的浓度。这个规律已被大量实验证实，亦可借助热力学推导而得出。

下面讨论图 1-2-27(*a*)中 *M* 点的析晶过程：在这个相图中的液相线仍然可以理解为各种组成下全部熔融的温度的连线，也可以理解为各种组成的液体在降温过程中开始对固溶体 *SS* 饱和的温度之连线，只不过现在饱和析出的晶体不是纯 *A* 或纯 *B*，而是 *A* 和 *B* 形成的固溶体，并且组成是随液相中溶质的浓度改变而改变。所以组成为 x_M 的体系，当它从 *M* 点开始降温至 *E* 点时，说明在此组成和相应的温度下熔体开始对固溶体 *SS* 饱和要析出固溶体 *H*，因为在该温度下和液相 *E* 平衡的固溶体是 *H*。由于液相中析出了含 *A* 最较多的固溶体，所以液相组成必向远离 *A* 的方向变化，加上二相平衡，自由度为 1，液相组成随着温度降低只能沿 *EjG* 曲线变化。从图 1-2-27(*a*)中的虚线部分（代表液相量）和实线部分（代表固相量）长短的变化可以明显看到在降温过程中液相量不断减少，固相量不断在增加。当液相组成变化至 *j* 时，体系

固相量/液相量$=jO/iO$。当液相组成变化至G时，说明液相已干涸，虽然G点并不是无变量点，但析晶过程也只好被迫结束。固相组成从F点沿等浓线降至室温。注意此处和前面几种相图是有不同之处。前面讨论过的几种相图都是在固相中不互溶的，所以当温度低于固相线后是二相共存，各相浓度不能发生变化。而在固溶体相图中温度低于固相线后仍然是单相，和在液体中的情况一样，所以仍是双变量性质，只是原始配比的限制才只能沿等浓线降温。

这个相图的结构比较简单，析晶过程也不复杂，但它所涉及到的一些基本概念在实际的科研生产中却有广泛应用，诸如单晶生长过程中的组分过冷，半导体工艺中的区域熔炼等。这些将在本章第三节中再讨论。

在图1-2-27(b)、(c)二相图中，其基本情况和图1-2-27(a)类似。值得提及的是最高点或最低点C，该点不是无变量点，只是一个呆性点。若配料点的等浓线正好通过C点(如图1-2-27(c)中的Mx_C)，其析晶过程很简单，直接由组成为x_C的液相转变为组成是x_C的固溶体，在C点要停留一段时间，冷却曲线上要出现平台。这是由于增加了一个限制条件，即凝固的固相组成和液相组成要保持相同。使得这个组成的固溶体表现如单一物质一样。

至于除C点以外各种配比析晶过程的情况，和图1-2-27(a)的相图中完全相同，不再重复。

(五)生成有限固溶体的二元体系相图

在这类体系中，组分间在液态时是无限互溶，而在固态时的互溶度是有限的。这样在体系中就出现二种固溶体，组分A中溶有组分B的固溶体和组分B中溶有组分A的固溶体二种。

生成有限固溶体的二元体系有二种不同类型：低共熔型和转熔型。

(1)低共熔型

我们先讨论一下这种相图的形成过程：大多数物质在高温下溶解度大，低温下溶解度小，在固溶体中也是如此。所以一些物质在高温下表现为完全互溶，而到低温下由于熔解度减少，出现了不互溶的情况。随着温度继续降低。不互溶的范围也逐渐增加。这些体现在相图中就是如图1-2-29(a)所示。图中$\widehat{MKN}$曲线表示了不互溶的范围。由于这个范围是在较低温度(T_K)下开始出现，所以它并不影响高温时的连续固溶体SS的液相线和固相线之形状。在高温下该体系属于具有最低点的连续固溶的二元相图(即图1-2-27(c))，在高温下析出的连续固溶体SS，不管是含A组分多或是含B组分多，都是均匀的一相。当温度低于T_K时开始由原先的单相固溶体分成两个固溶体相，以β表示B晶体中溶入A组分的固溶体，α表示A晶格中溶入B组分的固溶体。$\widehat{KN}$曲线可以看成是B晶格中允许溶入A组分的溶解度曲线，显然该曲线说明在温度较高时可以溶入的A组分较多，降低温度，溶入的A组分也在减少。$\widehat{KN}$线则表示A晶格中允许溶入B组分的溶解度曲线。

由于物质本性的不同(如离子半径差别，电价的差别)，二组分在固态时互溶的能力也不同，假如固态时互溶的能力减弱，则在低温时不互溶的区域就会扩大。当这个不互溶区域大到顶部超过液相线温度时(如图1-2-29(b)所示)，就要影响到原先单一固溶体SS的液相线和固相线的形状，而且在性质上发生了变化，即连续固溶体SS不存在了。在原来的情况下，不论何种组成范围，冷却降温时碰到液相线析出的都是固溶体SS，只是不同组成的液相析出的SS中A、B二组分含量不同而已。现在由于不互溶范围超过液相线，所以在B含量多的液相中析出的是β固溶体，在A含量多的液相中析出的是α固溶体。由于在液相中有二种固溶体可以析出，所以必然要出现二条液相线分别代表对α和β二个固相饱和的曲线。由于析出的不是纯组分，所以还有相应的固相曲线。在二条液相线相交点出现了三相平衡的低共熔点E，这样就形成了

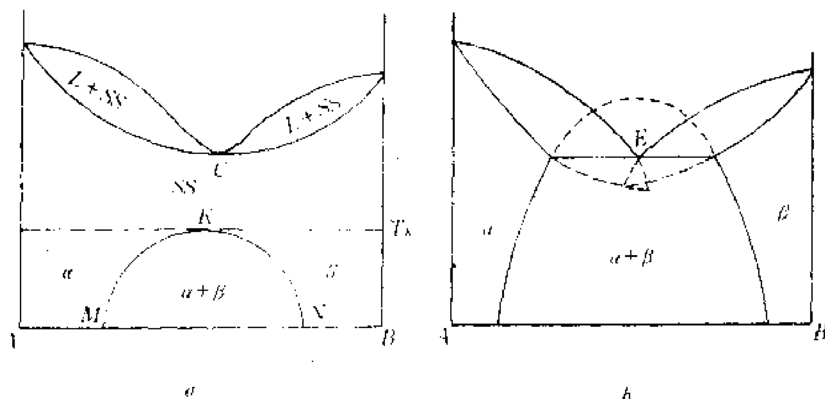


图 1-2-29 具有低共熔型有限固溶体相图形成过程

如图 1-2-29(b)的具有低共熔型有限固溶体的二元相图。

下面分析二个组成的液相之析晶过程(见图 1-2-30 中 1 和 2 两点)。

点 1:组成为 x_1 的混合物融熔至液态,然后冷却,当温度降到 T_m 时,液体组成达到液相线上一点 m,此时将要析出固溶体 α,其组成点在 n 点处。体系处于二相平衡,成为单变量性质,液相组成将沿 mk 变化,当液相组成变化至 k 点时,液相干涸,此时固相组成达 g 点。由于消失一相,体系恢复双变量性质,固相组成沿 gu 降温。温度降至 T_u 时碰到 QW 曲线,前已提及,这条线表示在 A 晶格中允许溶解 B 组分的溶解度曲线。也就是说温度高于 T_u 时在 A 晶格中可以溶解配比为 x_1 中 B 组分的含量,固相是单相的固溶体 α。而当温度正好为 T_u 时达到饱和,再降低温度,则 α 固溶体中将分离出另一相——以 B 组分为主的 β 固溶体。继续降低温度,这种变化继续进行,α 的组成沿 uW 变化,β 的组成沿 vF 变化。这里要强调的是固相总组成仍是沿等浓线 ux_1 变化(所以也可把箭头直接从 g 一直沿等浓线画到 x_1,在点 2 处我们就采用了这种表示方法)。

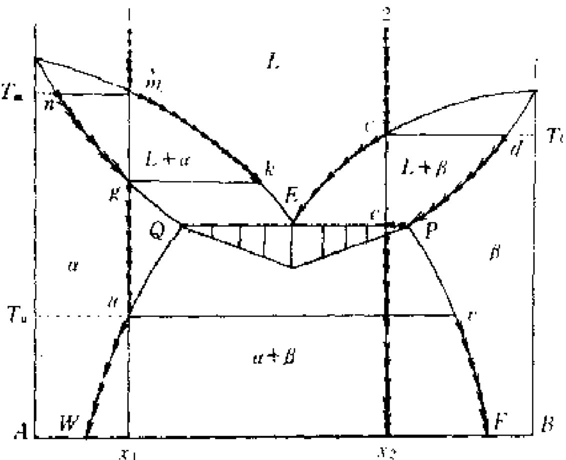


图 1-2-30 生成低共熔型有限固溶体的二元相图析晶过程

在 T_u 点以下出现的从 α 相中分离出 β 相的变化有的书上称之为扩散相变,它是在单晶生长中冷却后出现沉淀相的主要原因。

点 2:组成为 x_2 的液体降温至 T_C 时,将从液体 C 中析出固溶体 β,其组成点是 d。继续降温,液相组成沿 CE 变化,固溶体 β 的组成沿 dP 变化。当液相组成到达 E 点时表明该液体同时对 α、β 两固溶体饱和,α、β 二相将一起析晶出来,因此体系处于三相平衡,自由度为零,体系不再降温,液相组成将在此处停留,同时不断析出 α、β 直到液相干涸。固相总组成在这过程中由 P 点变化至 e,当固相组成到达 e 点时,表明液相干涸,固相中 $\alpha/\beta=Pe/Qe$。由于消失一相,体系自由度恢复为 1,固相总组成沿 ex_2 降至室温。

点 1 的 gu 部分和点 2 的 ex_2 部分都是固相沿等浓线降温，为什么前者的体系为双变量性质，而后者体系却是单变量性质呢？这是因为在点 1 的 gu 部分体系只有一相存在，而点 2 的 ex_2 部分，体系有二相共存。按照相律，它们的自由度分别应该是 2 和 1。

(2)转熔型

具有转熔型的有限固溶体相图的形成过程和具有共熔型的有限固溶体相图的形成过程是相似的。也是不互溶部分逐渐扩大而形成，只不过高温下原来的无限固溶部分是属于图 1-2-27(a)类型而不是图 1-2-27(c)类型。这些观察一下图 1-2-31 就可以理解了。

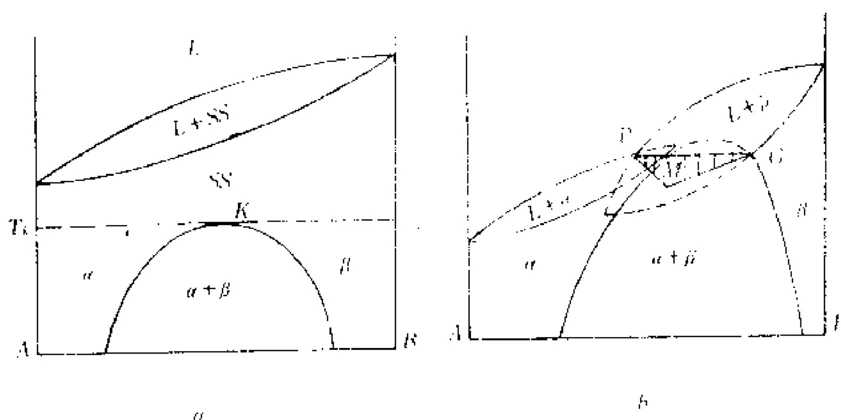


图 1-2-31　具有转熔型有限固溶体相图的形成过程

在分析析晶过程之前，先讨论一下共熔和转熔二种类型相图中液相线分布和状态点排列上的区别：

在共熔型有限固溶体相图中液相线分布形状如图 1-2-32：

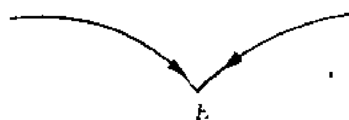


图 1-2-32

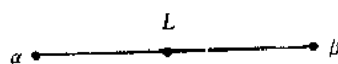
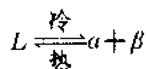


图 1-2-33

共熔点处状态点的排列如图 1-2-33。

相反应式是：



$$L \underset{\text{热}}{\overset{\text{冷}}{\rightleftharpoons}} \alpha+\beta$$

在转熔型有限固溶体相图中液相线分布形状如图 1-2-34：

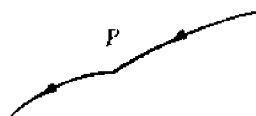


图 1-2-34



图 1-2-35

转熔点 P 处状态点的排列如图 1-2-35。

相反应式是：



$$L+\beta \underset{\text{热}}{\overset{\text{冷}}{\rightleftharpoons}} \alpha$$

对于转熔型有限固溶体相图的析晶过程的分析举二例如下(见图 1-2-36)：

点 1：组成为 x_1 的液相冷却至 i 点时将有固溶体 β 析出其组成点为 j。继续冷却，液相组成

沿 iP 变化，固相组成沿 jQ 变化，这一阶段由于是二相平衡，体系为单变量性质。当液相组成到达 P 点后，将出现转熔过程，此时是三相平衡，相反应为 $L+\beta\rightarrow\alpha$。整个转熔过程温度不再下降，液相组成在 P 点保持不变，只有液相和 β 相不断消耗转变成 α 相，固相总组成由 Q 变化至 H。当固相总组成达到 H 点时，从杠杆定律可知液相已消耗完毕，而 β 相尚有残存。液相既已耗尽，体系消失一相，自由度恢复为 1，固相组成将继续沿等浓线 Hx_1 降至室温。

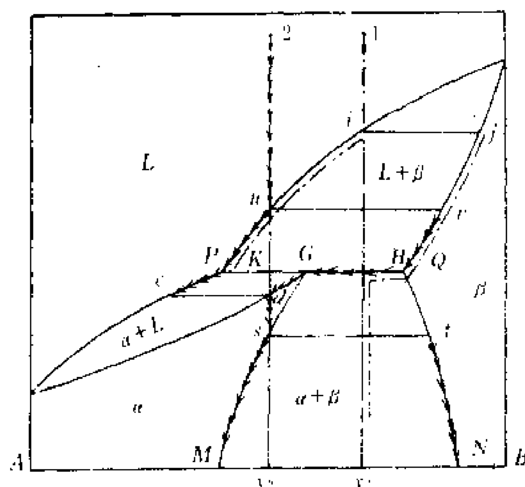


图 1-2-36　生成转熔型有限固溶体的二元相图析晶过程

点 2：当组成为 x_2 的液相冷却至 u 点时将有固溶体 β 析出，其组成点是 v 点。继续冷却，液相组成沿 uP 变化，固相组成沿 vQ 变化。当液相组成达到点 P 点，液相开始对 α 固溶体饱和而原来析出的 β 固溶体的组成点到达 Q 点，从相图看已经是在 B 晶格中允许溶入 A 组分的极限，在有液相并将要继续降温的条件下，此组成的 β 固溶体不再稳定而开始与组成为 P 的液相作用形成为 G 的 α 的固溶体。也就是 $L+\beta\xrightarrow{冷却}\alpha$。这是转熔过程，三相平衡，自由度为零。在此过程中固相总组成沿 QG 变化。当固相总组成变化至 G 点时，表明 β 相消失而液相尚有剩余，此时液相量/固相量$=KG/KP$。减少一相自由度恢复为 1。温度继续下降，液相组成沿 Pc 变化，而固相组成沿 Gd 变化。当固相组成变化至 d 时，表明液相已干涸，体系成为双变量性质，固相路线将沿 ds 变化。当碰到 GM 曲线的 s 点时，说明 α 固溶体中将要有 β 固溶体析出，体系又变成单变量性质。继续降温，α 固溶体的组成沿 sM 变化，β 固溶体的组成沿 tN 变化。达到室温时整个体系是 α、β 两相的混合物，它们的量是 $\alpha/\beta=x_2N/x_2M$。

（六）化合物和组分生成有限固溶体的二元相图

（1）一致熔化合物和组分生成有限固溶体的二元相图

在前面我们讨论过具有一个一致熔化合物的二元相图（如图 1-2-20）。如果该图中的化合物 A_mB_n 分别和纯组分 A 和 B 都形成有限固溶体，显然应得到如图 1-2-37(a)、(b)中所示的二种基本形状的相图。一种是 A_mB_n 和二边都形成低共熔型的有限固溶体，一种是 A_mB_n 和二边都形成转熔型的有限固溶体。当然也可以一边形成低共熔型，另一边形成转熔型（如图 1-2-37(c)所示）。在复杂的实际相图中也可以是其中一个化合物和邻近化合物形成有限固溶体，如 Li_2O-Nb_2O_5 二元相图中（图 1-2-50），其中 $LiNbO_3$ 就是和邻近的化合物 $LiNb_3O_8$，Li_3NbO_4 形成有限固溶体。由此可见，只要把基本原理和基本类型掌握的比较熟练，实际相图中有的虽然看起来很复杂，但仍然是各种基本类型的组合。

这一类相图都可以划分成二个简单的二元相图，因此冷却结晶过程的分析没有什么新的内容，此处不再重复。

（2）不一致熔化合物和组分生成有限固溶体的二元相图

这类相图是由生成不一致熔化合物的二元相图演变而成。只要不一致熔化合物和组分形成有限固溶体，就可得到如图 1-2-38(b)形状的二元相图。

下面我们通过对冷却结晶过程的讨论加深对该种相图的理解。见图 1-2-39 中点 M，当组

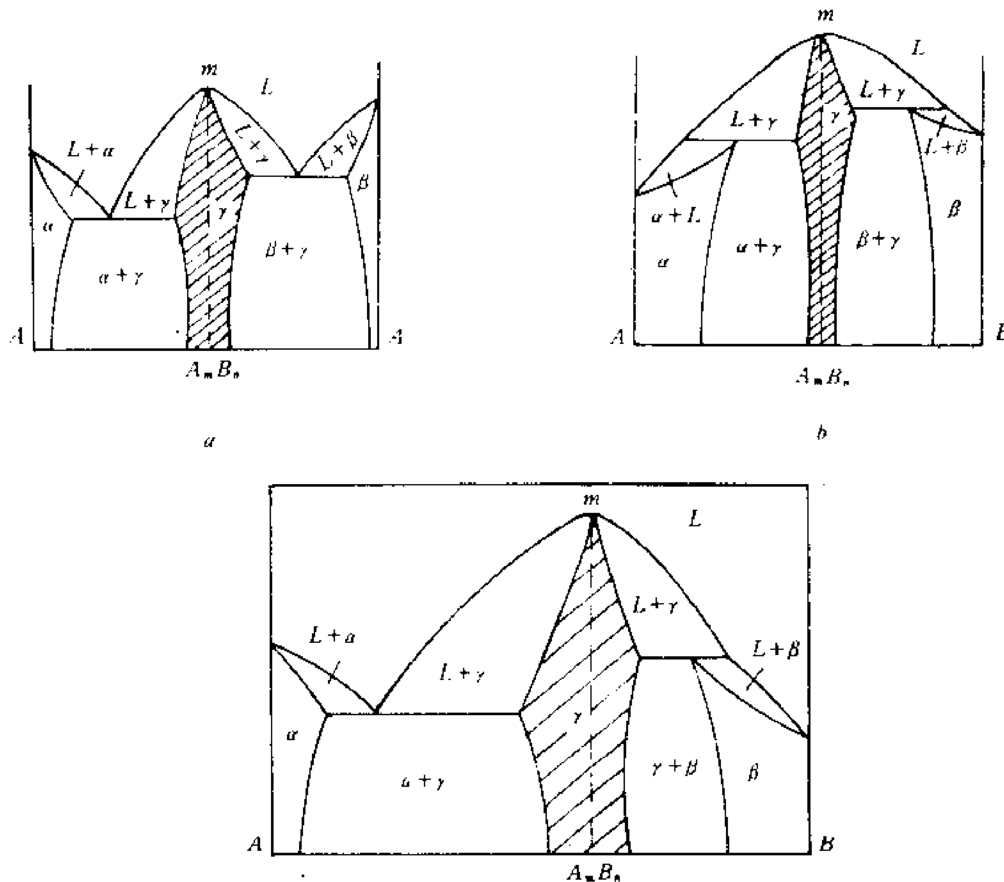


图 1-2-37 一致熔化合物和组分生成有限固溶体的二元相图

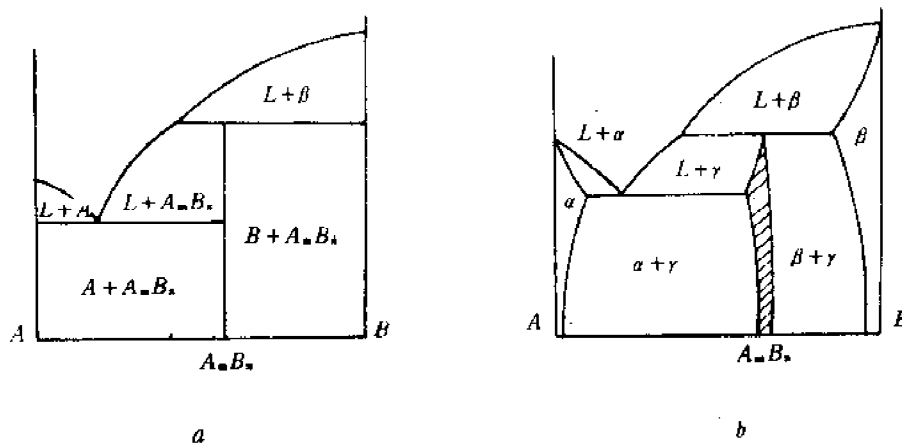


图 1-2-38 不一致熔化合物和组分生成有限固溶体的二元相图之演变过程

成为 x_M 的液体冷却至 i 点时，将有 β 固溶体析出，其组成点为 j。继续冷却，液相组成沿 iP 变化，固相组成沿 jK 变化。当液相组成达到 P 点后，体系进入转熔过程即 $L+\beta\rightarrow\gamma$，三相平衡，自由度为零。在此过程中液体组成在 P 点不变，但不断和组成为 K 的 β 固溶体作用，生成组成为 W 的 γ 固溶体。当 β 先消耗完毕后，体系减少一相，自由度为 1，温度继续下降，液相组成沿 Pu 变化，固相组成沿 Wv 变化。当固相组成变化到 v 点之后，表明液相已干涸，体系为双变量性质，固相路线沿等浓线 vz 下降。到 z 点，碰到了 NG 线，表明将从 v 固溶体中分离出 α 固溶体。继续

冷却 γ 的组成沿 zG 变化，而 α 的组成沿 zD 变化。最终产物应是 γ 和 α 两固溶体的混合物，它们的量是 $\alpha/\gamma = x_M G / x_M D$。

（七）具有多晶转变组分的二元系统相图

这类相图的基本类型如图 1-2-40(*a*)、(*b*)、(*c*)所示。在实际系统中这类相图是常见到的，如 Li_3PO_4-$LiPO_3$ 二元相图（见图 1-2-41）实际上包括了图 1-2-40(*a*)、(*b*)二种类型。而 $CaSO_4$-$SrSO_4$ 二元相图则和图 1-2-40(*c*)完全相似。

下面我们分别对这三个相图进行讨论。

(1)某一组分的多晶转变温度在低共熔温度，或转熔温度以上的情况

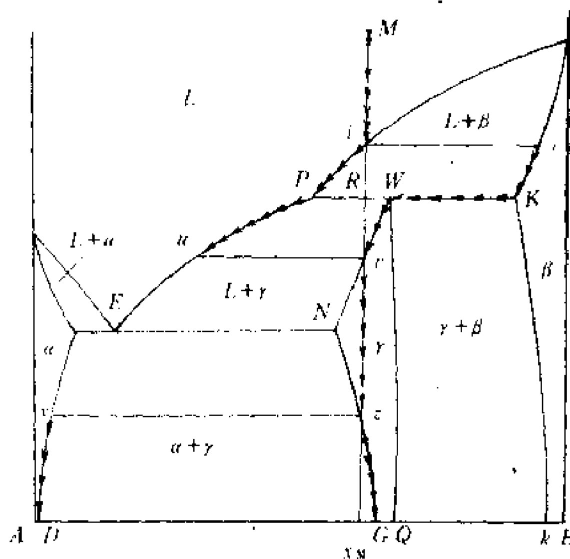


图 1-2-39 不一致熔化合物和组分生成有限固溶体的二元相图之析晶过程

图 1-2-40(*a*)就属于此种情况，高温变

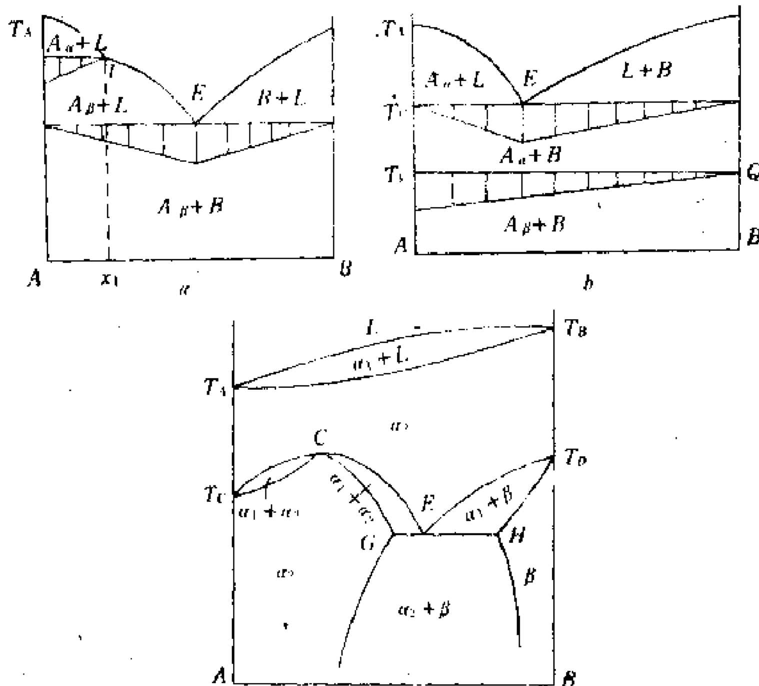


图 1-2-40 具有多晶转变组分的二元系统相图基本类型

体 A_α 只在有液相时是稳定的，并在熔体完全凝固之前已转变成低温型变体 A_β，故在完全凝固的混合物中，仅有 A_β 晶体与 B 晶体稳定存在。从图中可以看到对组分 A 饱和的液相线不是一条，而是二条，其中曲线 T_AI 相当于从熔体中析出 A_α 变体，而曲线 IE 相当于对 A_β 的饱和曲线。因为在 $A_\alpha \rightleftharpoons A_\beta$ 间的转变过程中有三相共存（A_α、A_β、L），故皆按无变量体系的方式进行，在纯组分 A，以及介于纯组分 A 和 x_1 之间的一切熔体的冷却曲线上都将出现水平线段，最长的水平线段显然是在纯组分 A 处，组成相当于 x_1 的熔体在 I 点处停顿时间等于零，因此得到如图中的泰

曼三角形。

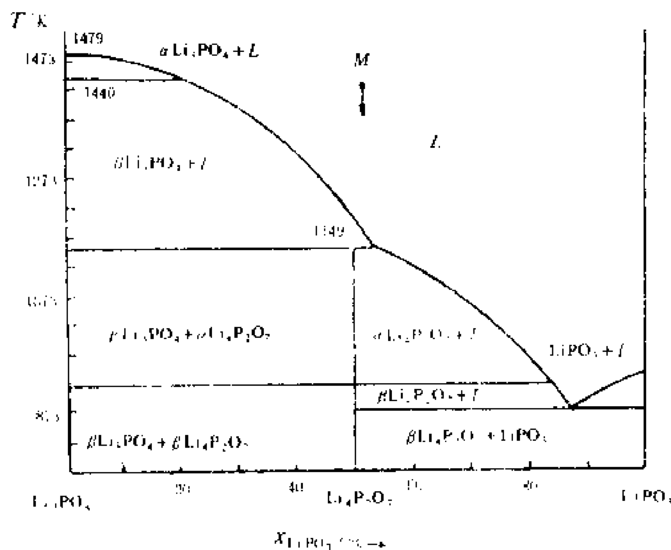


图 1-2-41　Li$_3$PO$_4$-LiPO$_3$ 二元相图

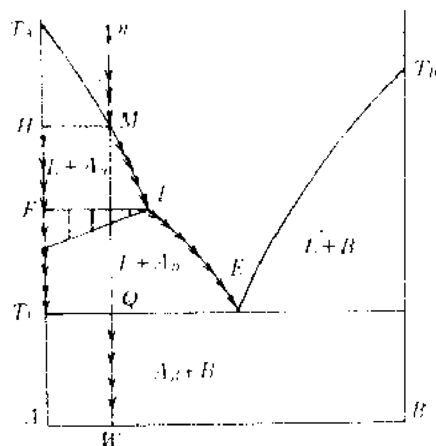
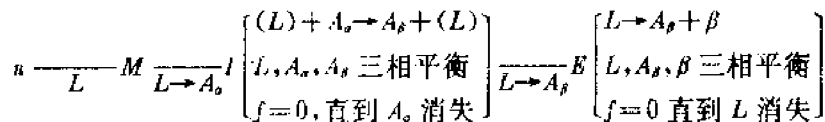


图 1-2-42　在低共熔温度以上 A 组分有多晶转变的二元相图析晶过程分析

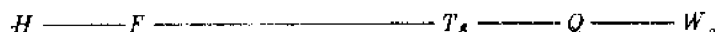
下面我们具体分析图 1-2-42 中 n 点的析晶过程。为了免去文字上的叙述，采用了如下的表达方式：

液相路程：



$$n \xrightarrow[L]{} M \xrightarrow[L\to A_\alpha]{} I \begin{bmatrix} (L)+A_\alpha\to A_\beta+(L) \\ L,A_\alpha,A_\beta \text{ 三相平衡} \\ f=0,\text{直到 } A_\alpha \text{ 消失} \end{bmatrix} \xrightarrow[L\to A_\beta]{} E \begin{bmatrix} L\to A_\beta+\beta \\ L,A_\beta,\beta \text{ 三相平衡} \\ f=0 \text{ 直到 } L \text{ 消失} \end{bmatrix}$$

固相路程：



$$H \text{ —— } F \text{ ———————— } T_\beta \text{ —— } Q \text{ —— } W。$$

式中 f 表示自由度，在 L 上加括弧表示在 A_α 向 A_β 转变时液相量不变。

(2)某一组分的多晶转变温度在低共熔温度，或转熔温度以下的情况

图 1-2-40(b)就属于此种情况，从图中看到在 T_t 温度以上 A 将以 A_α 形式而稳定存在，在 T_t 温度以下 A 将以 A_β 的形式稳定存在。在 T_t 温度时发生多晶转变 $A_\alpha \rightleftharpoons A_\beta$，可以是纯 A，也可以有 B 晶体存在的条件下进行，只不过 A 晶体发生多晶转变时，B 晶体的量不发生变化。

该种相图的冷却结晶过程显然不困难，我们仅讨论一下 T_tQ 处的泰曼三角形。对于每一确定的组成，温度降到 T_t 时要发生多晶转变，其相反应式可表示为$[B]+A_\alpha \rightleftharpoons A_\beta+[B]$，此时体系是三相平衡($A_\alpha$、$A_\beta$、$\beta$)，故自由度为零，在冷却曲线上将要出现平台。很明显，组成中 A 的含量越多，那么多晶转变的量也愈多，需要停留的时间也就愈长，纯组分 A 在该温度下停留的时间应该最长。这就是对图中泰曼三角形的解释。值得提出的是，如果多晶转变发生在 B 组分，而 A 组分没有多晶转变，那么泰曼三角形就应反过来，即 B 组分处时间最长，而 A 组分处停留时间为零。

(3)具有多晶转变的组分间形成固溶体的情况

图 1-2-40(c)就是属于此类。体系中的二个组分 A 和 B 各有二个互变性的结晶变体，它们

的高温结晶变体之间具有无限的互溶性，形成了连续固溶体 α_1。T_A 是纯组分 A 的熔点，T_C 是纯组分 A 的多晶转变温度。T_B 是纯组分 B 的熔点，T_b 是纯组分 B 的多晶转变温度。

在 T_C 温度组分 A 由 α_1-型转变成 α_2-型。由于在靠近 A 组分的组成范围内，组分 B 溶解于 α_1-型的量少于 α_2-型，于是就出现 T_CC 上下二条曲线，组分 A 的转变点随着 B 组分的掺入先升高到 C 点。在 C 点，B 组分在 A 组分为主的二种晶型内的溶解度相等。当 B 的含量继续增加，组分 B 在 α_1 型内的溶解度高于 α_2 型，于是转变温度开始下降，降低到 E 点，得到 CE 和 CG 二条曲线。G 点代表了组分 A 为主的 α_2-型内溶解 B 组分达到了饱和的量。T_b 是组分 B 由 α_1-型转变成 β-型的转变点。由于组分 A 在组分 B 为主的 α_1 固溶体内溶解度总是大于在 β 型固溶体内的溶解度，故在组分 A 加入后，使组分 B 的转变点连续下降直到 E 点，这时组分 A 在 β-型内是饱和的，其组成相当于 H 点。

在 E 点，有三相共存处于平衡，这三相是 α_1、α_2、β。E 点是无变量点，在此点所发生的过程和前述的低共熔点相似，唯一的区别是过程没有液相，三个相均为固相，即 $\alpha_1 \rightleftharpoons \alpha_2 + \beta$。所以该点被称为类低共熔点(eutectoid)。这种点在较复杂的实际二元相图中是常碰到的，如对炼钢工业有重大意义的铁-碳系二元相图中就有。

(八)在固相中有化合物生成，在高温下又分解的二元系统相图

图 1-2-43 给出了这类相图的四种基本类型。图 1-2-43(a)相图表示该体系中的化合物在低共熔温度以下的固相中生成，但仅在温度较低时稳定存在，当温度较高时，化合物即行分解。这类体系在实际相图中是不少的，如 $NaVO_3$-KVO_3 二元相图(详见 Phaes Diagrams for Ceramists 1975 Supplement Fig 4484)。这种化合物的存在若是对材料某种性能有利，那么在降温过程中应该放慢速度，让其充分合成。

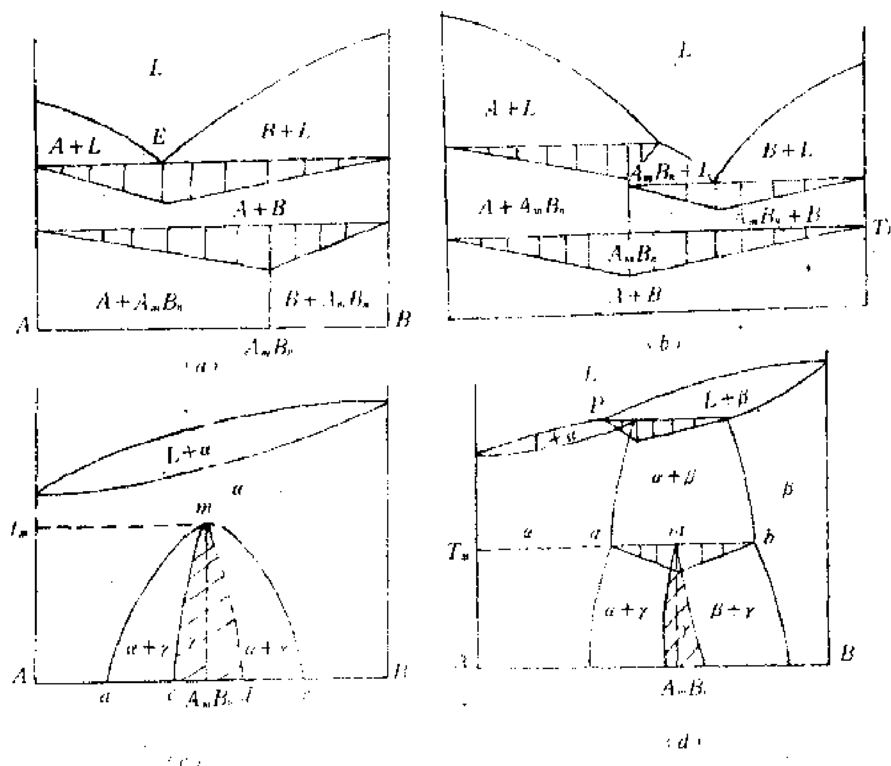


图 1-2-43　在固相中有化合物生成，在高温下又分解的二元系统相图

图 1-2-43(*b*)相图表示在低温下体系不形成化合物，到较高温度(但仍在固相状态)时形成化合物，在高温下又不一致熔分解的二元相图。在实际相图中如 ZrO-WO_3 就是属于此类(详见 Phaes Diagrams for Ceramists 1975 Supplement Fig 4459)。如果这个化合物的存在对材料性能不利，那么当温度降至 T_D 时应放慢速度，使其充分分解。

图 1-2-43(*c*)表示组分 *A* 和 *B* 在液相和固相均是连续互溶，但在低温时从连续固溶体中形成了一个化合物，这个化合物中 *A*、*B* 的比例允许在一定范围内变动，用 γ 表示这种固溶体形式的化合物。值得注意的是不要把 *amb* 曲线看成是不互溶的范围，而应看成是 γ 化合物在 α 固溶体中最大溶解度的温度-组成点的轨迹。也就是说当温度降到该曲线上时，α 固溶体将对 γ 饱和并开始析出 γ。

图 1-2-44 表示了该种相图某一组成 *n* 的冷却结晶过程，无需文字说明，读者已可一目了然。

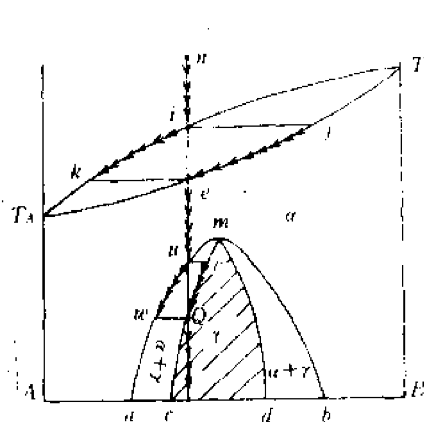


图 1-2-44

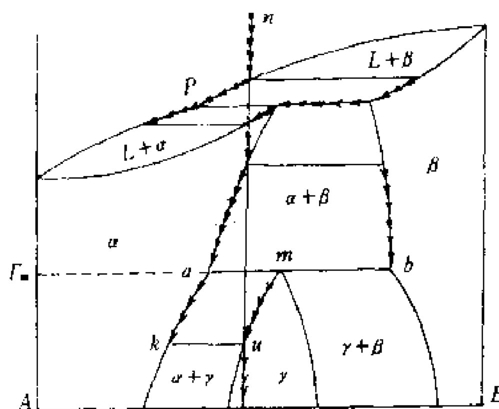


图 1-2-45

图 1-2-43(*d*)表示组分 *A* 和 *B* 形成转熔型有限固溶体。在 α,β 不互溶的范围内，较低温处出现一个化合物，这个化合物中 *A*,*B* 的含量允许在一定范围内变动，用 γ 表示这种固溶体的化合物。这个化合物不是从连续固溶体中形成，而是两个固溶体(α,β)相互作用形成的。在 T_m 温度下的相反应式类似于转熔过程，可写成



$$\alpha_a + \beta_b \rightarrow \gamma_m$$

和转熔过程的唯一区别是此处没液相。

图 1-2-45 表示了该种相图某一种组成 *n* 的冷却结晶过程。在 T_m 温度以上，析晶过程与转熔型有限固熔体相图中的完全一样。在温度降到 T_m 之前体系只有 α,β 二相。到达 T_m 之后，出现 γ 相，体系处于三相平衡的状态:是无变量性质，温度不再变动。由组成为 *a* 的 α 固溶体(α_a)和组成为 *b* 的 β 固溶体(β_b)相互作用不断地形成组成为 *m* 的 γ 固溶体化合物(γ_m)。由于没有液相，所以固相总组成点是不变的，α_a 和 β_b 的组成也不变，只是量在不断减少，γ_m 的量不断增加。最后，由于 β_b 量较少，先消耗完毕，体系中只剩下 α_a 和 γ_m 二相，可以继续降温，α 固溶体的组成沿 *ak* 变化，γ 固溶体的组成沿 *mu* 变化。当达到 *u* 点时表明 α 相消失，体系只余下 γ 相，直至室温。

图 1-2-43(*c*)、(*d*)二种类型的相图在合金系统中是常出现的。

(九)在液相状态出现不互溶的二元相图

液相状态不互溶的情况是常出现的，比如室温下油和水就都属于液相，但放在一起不互溶

而是分成明显的二层。无机材料中有些物质混合在一起在高温熔融状态下也会出现两种互不溶解的液相，密度大的在下面，密度小的浮在上面形成二层(这通过淬火实验很容易观察到)，所以有的书上把这类相图称为“具有液相分层的二元系统相图”。图 1-2-46 画出了这类相图的三种基本类型，我们分别进行讨论。

(1)图 1-2-46(a)表示了一个在固相中完全不互溶，而在液相中出现部分不互溶的区域的二元相图。实际上在这类相图中液相不互溶的区域可以有不同位置，一般是图 1-2-47 所示的三种情况：完全在液相线之上；正好在液相线上；在液相线之下。第一种情况并不引起相平衡关系的复杂，第二种情况是这里要着重讨论的，第三种情况是与不稳分解有关，此处不讨论。

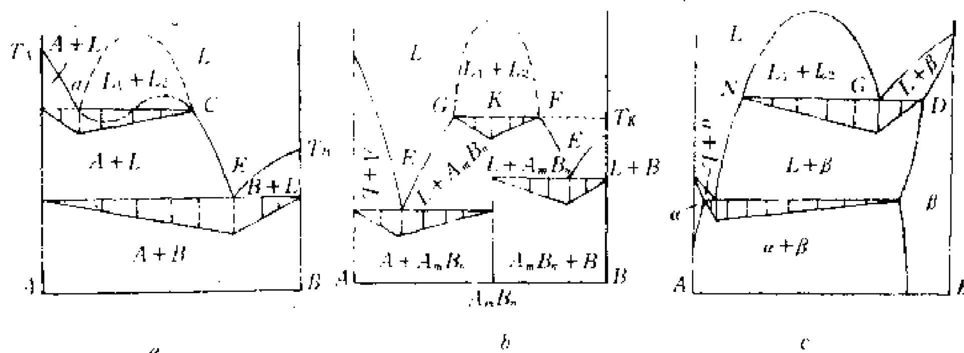


图 1-2-46　具有液相分层的二元系统相图

下面我们分析第二种情况下的冷却结晶过程(见图 1-2-48)。当组成为 x_M 的液相由 M 点开始冷却到 L_1' 点时，液相中将有 L_2 分离出来，其组成点是 L_2'。液相 L_1 组成沿 L_1'—L_1''—L_1'''—C 变化，而液相 L_2 沿 L_2'—L_2''—L_2'''—D 变化。这一过程是二相平衡，体系呈单变量性质。当达到 C、D 两点时，液相对 A 晶体饱和，应析出 A，体系进入三相平衡，是无变量过程，在此过程中应该是温度、各相的组成都不变，只有量可以改变。根据状态点的排列，显然应该有 $L_1 \underset{热}{\overset{冷}{\rightleftharpoons}} A+L_2$。不能认为此过程仅仅是从 L_1 中析出 A 晶体，因为如果这样液相 L_1 的组成必然是不断在变化，而不能保持在 C 点不变，这是违反相律所规定的无变量过程。应该理解成在此过程中每消耗一部分组成为 C 的 L_1，正好全部分解成纯 A 和组成为 D 的 L_2。当 L_1 全部消耗完毕，体系中只剩下 A 和组成为 D 的液相。此时自由度恢复为 1，继续降温，液相组成沿 DE 变化；固相路线从 N 到 Q。一到 E 点后又开始了我们所熟悉的低共熔过程，这里不再重复。

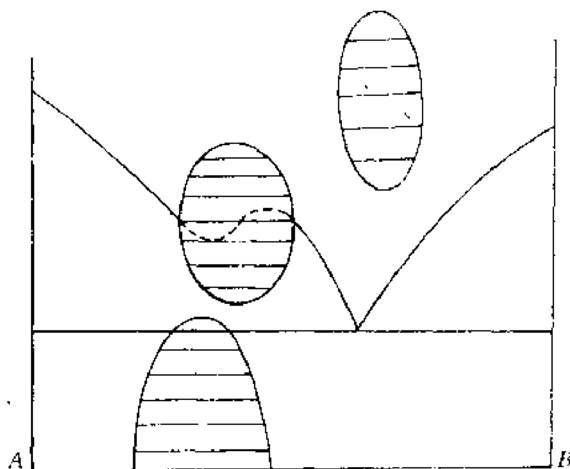


图 1-2-47　液相不互溶区域的三种位置

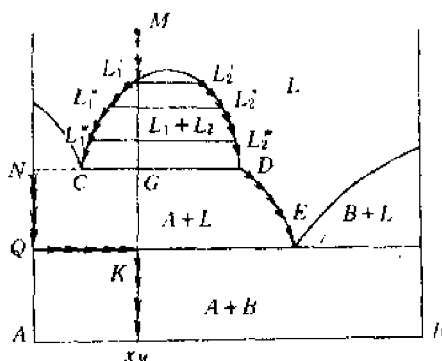


图 1-2-48

(2)图 1-2-46(b)表示在二元系统中有一个不一致熔化合物，这个化合物在高温分解后得到二个组成不同、互不溶解的液相。反之，当温度降低时则有化合物 A_mB_n 生成，可写成 $L_1+L_2 \underset{热}{\overset{冷}{\rightleftharpoons}} A_mB_n$。若体系的组成点在 $G-A_mB_n$ 范围内，在高温下出现液相分层，温度降至 T_N 时有 $L_1+L_2 \rightarrow A_mB_n$ 且 L_2 先消失，最后得到的产物是 $A+A_mB_n$ 的低共熔体，若体系组成点在 $F-A_mB_n$ 范围内，高温时亦有分层，但 L_1 先消失，最后得到的产物是 $B+A_mB_n$ 的低共熔体。

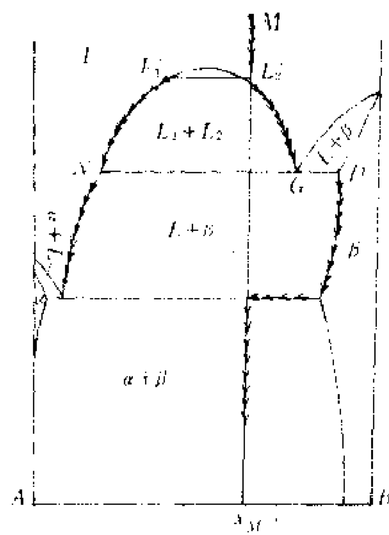


图 1-2-49

图 1-2-46(c)表示了一个在固相和液相状态都存在有部分不互溶的情况的二元系统相图。图 1-2-49 表示了这种相图中某个组成 x_H 的冷却结晶过程。

(十)小结

将全部讨论过的二元相图基本类型归纳在表 1-2-2 中。

三、二元相图应用实例

(一)铌酸锂单晶的制备

铌酸锂($LiNbO_3$)单晶在激光技术和声表面波技术中的广泛用途已是众所周知的。这种单晶质量的提高和 Nb_2O_5-Li_2O 二元相图的改进有着密切的关系。早期这个系统的二元相图是由 A. Reisman 研究后于 1958 年发表，其中与 $LiNbO_3$ 有关部分的形式如图 1-2-51 所示。最初认为 $LiNbO_3$ 是一个化学计量比为 1∶1 的一致熔化合物，但是按 1∶1 配比混合的料，熔融后，拉制出来的 $LiNbO_3$ 单晶光学质量总是不好。后来由 C. Legras 等进一步仔细研究于 1968 年发表的 Nb_2O_5-Li_2O 二元相图如图 1-2-50，这时人们才认识到原有相图不够精确，$LiNbO_3$ 是一个组成在一定范围内可以波动的固溶体化合物。一致熔组成不是 Li_2O∶Nb_2O_5=1∶1，而是 Li_2O∶Nb_2O_5=48.6%∶51.4%。

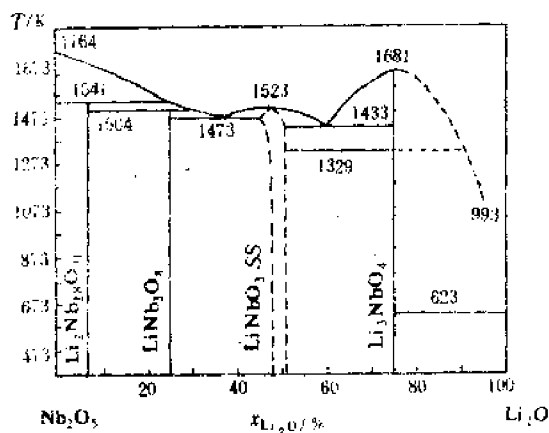


图 1-2-50　Nb_2O_5-Li_2O 二元相图

(摘自文献[1]Fig 4277)

图 1-2-52 是将 1-2-50 有关 $LiNbO_3$(SS)部分的局部放大。i 点相当于 1∶1 的位置上。从图 1-2-52 可以清楚地看到为什么按 1∶1 配比的混合料熔化后进行单晶生长光学质量不好的原因。$LiNbO_3$ 单晶一般是按恰克洛斯基方法进行生长(又称直拉法)，这种方法是将配合料熔化后降至熔点附近，然后下籽晶，借助液面上的温度梯度，一边提拉一边生长。从相图上看就是在 i 点的位置，按照所学过的相图知识知道，此时析出的固相组成是在 j 的位置。由于在生长的过程总难免有温度波动，那液相组成只能沿液相线变化(单变量过程)，析出的固相($LiNbO_3$ 固溶体)之组成也要沿固相线移动。如图 1-2-52 中，当温度向低温方向波动了 ΔT 度，则固相组成变化了 ΔC，组成点由 j 变化至 f。这样，由于温度的波动必然造成 $LiNbO_3$ 单晶沿生长轴的化学组成的波动。如果配比在一致熔的 m 点的位置，上述情况就不会出现，因为在该处温度的波

表 1-2-2

溶解状态 / 基本类型 / 分类	在液相中不完全互溶	在液相中完全互溶		
		在固相中不互溶	在固相中有限互溶	在固相中完全互溶
没有化合物形成				
有化合物形成				
组分有多晶转变				

动只能引起生长速度的变化，不能引起组成的变化。当然，即使是按一致熔配比，也应尽量减少温度波动，因为即使生长速度的变化，也会引起其它的晶体缺陷。

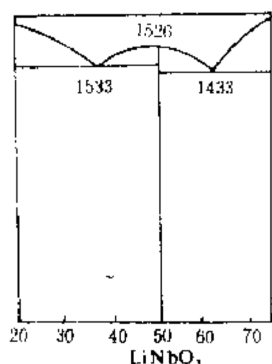


图 1-2-51

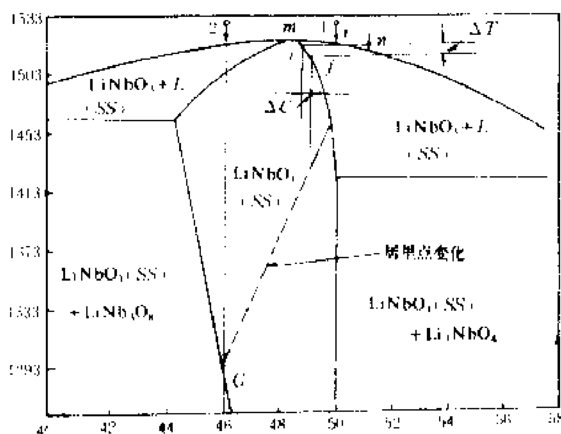


图 1-2-52

如果仔细观察，还可以发现，对于不一致熔的 1 点之位置，在晶体生长过程中，即使温度不波动（绝对的不波动是不可能的，因为熔体在拉晶过程中一直处在对流状态）；由于析出的固体中含 Nb_2O_5 的量比液体中的多，因此随着固体的析出，液体中含 Nb_2O_5 就要减少，也就是说熔体的组成逐渐要向右移动。从相图看，为了保证继续结晶生长，势必要降低温度，而降低温度后再继续析出的晶体之比化学组成就变化了，也是沿固相线向右变化。这种变化导致生长出的 $LiNbO_3$ 单晶沿生长轴含 Nb_2O_5 的量在逐渐减少。

上面两个因素都是使按 1：1 配比的料生长出晶体质量不好的原因，为了得到高光学质量应该按 Li_2O : Nb_2O_5 = 48.6% : 51.4%进行配料。

若是在配料时不小心使 Nb_2O_5 过量，比如图 1-2-52 中的 2 点，又会出现什么情况呢？同样会出现上面分析的二种情况，只不过最后得到的晶体沿生长轴含 Nb_2O_5 的量在逐渐增加。温度波动时组成的变化和 1 点时相反。不过除此之外还有一个重要现象是 1 点所没有的，那就是当温度降至 G 点时，将会有 $LiNb_3O_8$ 析出，这就是所谓脱溶沉淀相。这种沉淀相也是引起光散射的一种缺陷。

最后，应该说明的是，相图一般只能应用于平衡条件，并不能解释晶体生长过程中的许多动力学因素。但对于生长速度比较缓慢的情况下，可以近似地认为固-液界面是处于平衡状态。

（二）铁电材料——$BaTiO_3$ 的制备

$BaTiO_3$ 可以做成单晶体，也可做成陶瓷体。从 BaO-TiO_2 相图（图 1-2-53）看，$BaTiO_3$ 是一个一致熔化合物，在高温下对 TiO_2 有一定的溶解度，属于固溶体形成的化合物，对照 $LiNbO_3$ 的情况似乎只要把配方调整在一致熔的位置（m 点），用直拉法控制 $BaTiO_3$ 单晶生长不会有什么困难。然而事实上并非如此。$BaTiO_3$ 至今仍属于较难生长的单晶之一[3]。什么原因呢？进一步观察相图可知，$BaTiO_3$ 存在着多晶转变，若在 m 点处拉晶，生长出来的是六方型 $BaTiO_3$，降温至 1733K 要转变为立方型 $BaTiO_3$。根据进一步研究立方型 $BaTiO_3$ 将在 393K（居里点）转变为四方型，这时 $BaTiO_3$ 才具有人们所需要的铁电性能。一个单晶体从高温降至室温经过多次相变是容易造成开裂。直接得到低温变体（如 β-石英的水热合成）或尽量减少相变数，是解决这类问题的办法。在 $BaTiO_3$ 单晶的制备中，采用了后一种办法。即把配料点选择在 P—K 之间，使拉晶过程中得到立方型 $BaTiO_3$ 单晶，减少一次相变。1968 年 Line 和 Belruss[5]就采用了这种办法获得了良好的 $BaTiO_3$ 单晶。

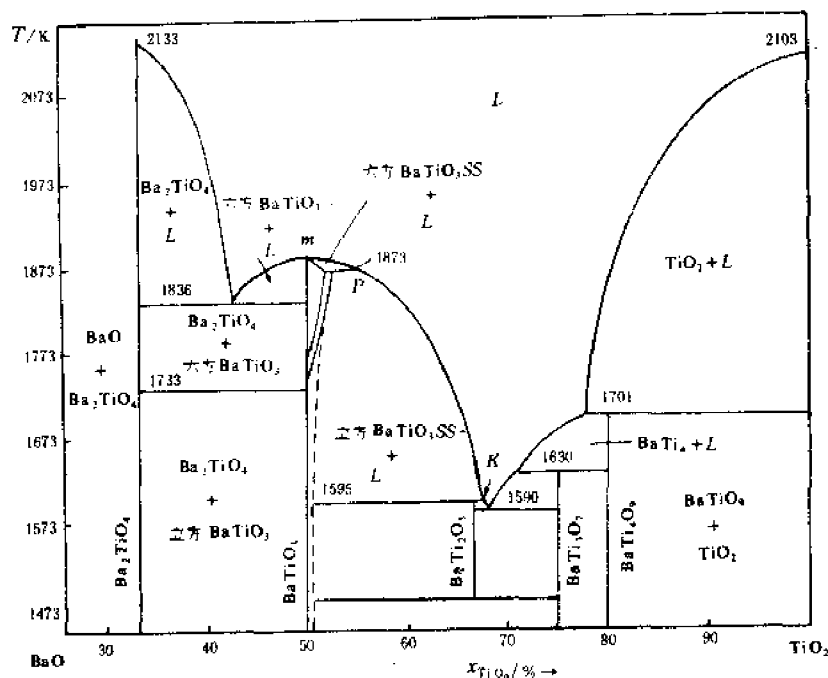


图 1-2-53　BaO-TiO_2 系二元相图

以 $BaTiO_3$ 为主晶相的铁电陶瓷，用途也相当广泛。在生产这种陶瓷时，该相图同样起到了指导作用。

BaO-TiO_2 系统有五个化合物：Ba_2TiO_4，$BaTiO_3$，$BaTi_2O_5$，$BaTi_3O_7$，$BaTi_4O_9$。其中 $BaTiO_3$ 在室温下具有良好的铁电性，按照相图配方应控制在 BaO/TiO_2=1/1。但是我们发现 Ba_2TiO_4 化合物是极有害的物质，它具有吸潮性，若陶瓷中含有它，会导致瓷片的膨胀而产生裂纹。为了避免在陶瓷中出现 Ba_2TiO_4 化合物，宁可把配方稍往右偏一些。因为我们已知 $BaTiO_3$ 对 TiO_2 有一定的溶解度，TiO_2 稍有过量，仍得到未破坏晶格的 $BaTiO_3$ 固溶体，不影响陶瓷的铁电性能，至多出现极少量的无破坏作用的 $BaTi_3O_7$ 化合物。虽然陶瓷体在烧成时是不达到全部熔融，但图 1-2-54 的冷却析晶过程将有助于读者对上面一段话的理解。

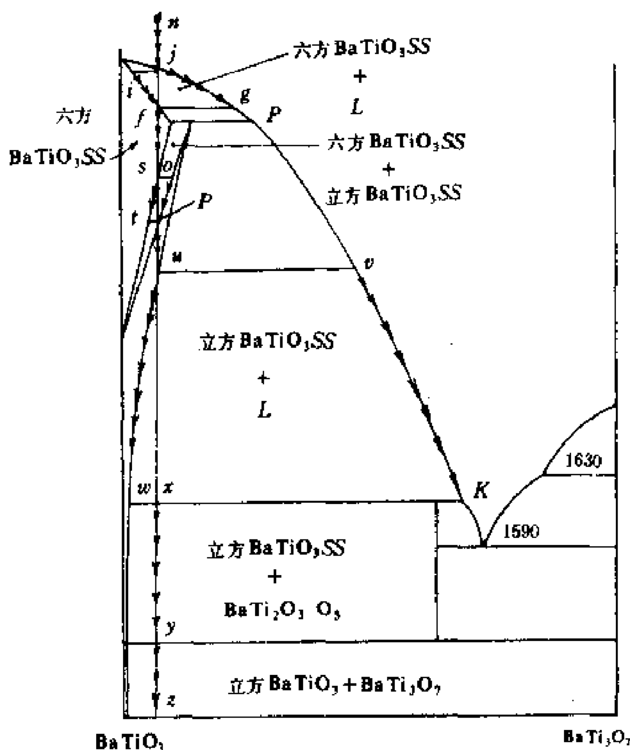


图 1-2-54

(三)物质的提纯

(1)分凝现象

图 1-2-55(a)虚线圆圈是图 1-2-55(b)、(c)靠近 A 组分熔点附近虚线小圆圈放大后的情况。液相线和固相线近似地看成直线。在这个范围内主要是 A 组分，B 组分只是微量杂质。

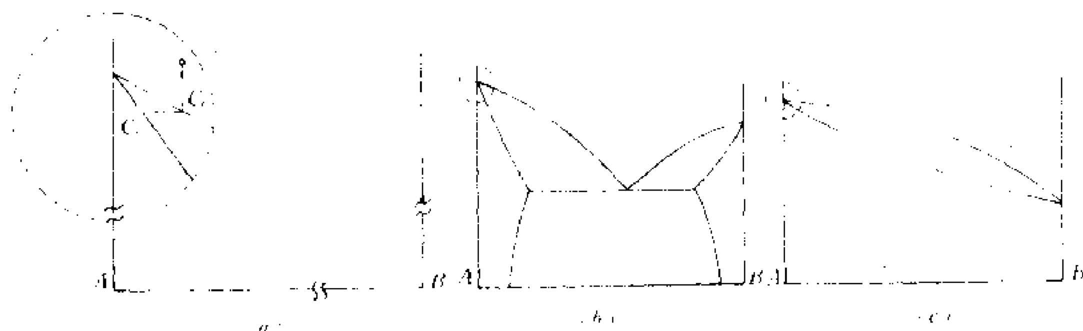


图 1-2-55

如果在 A 熔体中存在有微量的 B 杂质，并且它们在固体的状况下是形成固溶体，则在冷却析晶时，微量的 B 杂质将有一部分凝入固相中，但杂质在晶体中的浓度和在熔体中的浓度是不一样的，从图 1-2-55(a)看到在熔体中 B 的浓度是 C_l，在晶体中 B 的浓度是 C_s。由于液相线和固相线近似的看成是直线，所以很容易证明在平衡时，二者的比值是一个常数，即：

$$K = \frac{C_s}{C_l}$$

K 称为分凝系数，上述现象称为分凝现象。

证明 K 是常数的方法如下：设液相线斜率为 $\text{tg}\alpha_1$，固相线斜率为 $\text{tg}\alpha_2$，则有(见图 1-2-56)：

$$T(C_{l1}) = T_0 + \text{tg}\alpha_1 \cdot C_{l_1}$$

$$T(C_{s1}) = T_0 + \text{tg}\alpha_2 \cdot C_{s_1}$$

$$T(C_{l_1}) - T_0 = \text{tg}\alpha_1 C_{l_1}$$

$$T(C_{s_1}) - T_0 = \text{tg}\alpha_2 C_{s_2}$$

两式相比有

$$\frac{T(C_{l_1}) - T_0}{T(C_{s_1}) - T_0} = \frac{\text{tg}\alpha_1}{\text{tg}\alpha_2} \cdot \frac{C_{l_1}}{C_{s_1}},$$

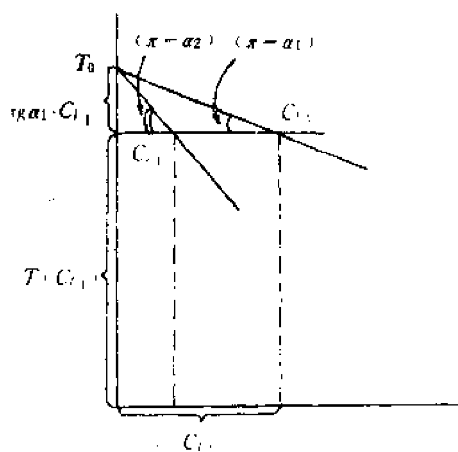


图 1-2-56

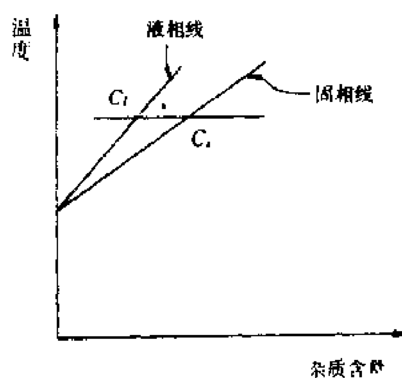


图 1-2-57

在平衡时 $T(C_{l_1})=T(C_{s_1})$，故有：

$$\frac{C_{s_1}}{C_{l_1}}=\frac{\mathrm{tg}\alpha_1}{\mathrm{tg}\alpha_2}=K;$$

只要液相线和固相线是直线，那么在任一温度平衡时都可以得到同样结果，因此可以把下标"1"去掉，得到

$$\frac{C_s}{C_l}=K$$

图 1-2-56 的情况是加入杂质后降低了熔体的温度，所以有 $|\mathrm{tg}\alpha_1|<|\mathrm{tg}\alpha_2|$，即 $K<1$。如果加入杂质后是升高了熔体的温度，则如图 1-2-57 所示，$|\mathrm{tg}\alpha_1|>|\mathrm{tg}\alpha_2|$，即 $K>1$。

分凝现象是一个极普通的现象，因为如果从微量杂质的角度来考虑，没有固溶体生成的体系是不存在的。事实上只要微量分析的仪器足够精确，人们都可以观察到从液体中结晶出的是固溶体而不是纯粹的个体物质(组分或化合物)。只是由于大部分体系中的固溶体的溶解度非常微小，相图的研究者按常规方法不容易发现或者在相图中无法表示而已。所以分凝现象是一个很重要的概念，它在晶体生长、物质提纯和近代烧结理论中都有广泛应用。

(2)正常凝固(或定向凝固)

将 B 杂质含量为 C_0 的混合物放入舟形容器内(图 1-2-58(b))，全部熔化，然后从一端到另一端逐渐凝固。如果这种凝固满足以下三个条件：

(a)杂质的分凝系数 K 是常数；

(b)杂质在固体中的扩散可以忽略不计；

(c)杂质在液体中的分布是均匀的。

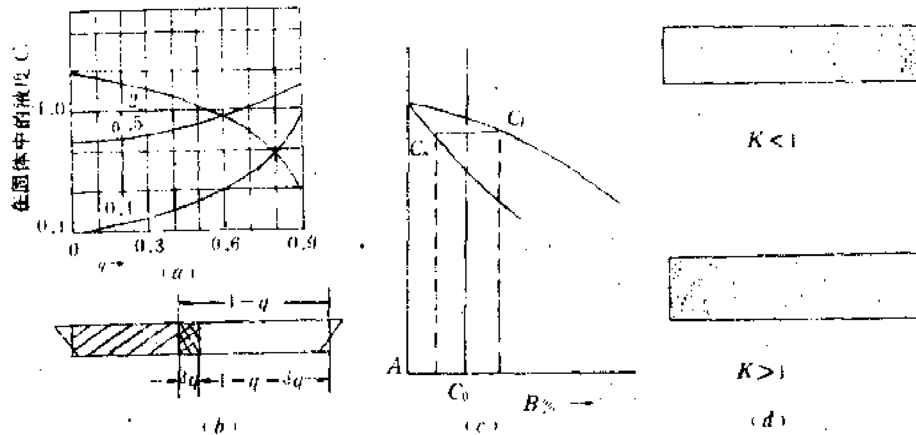


图 1-2-58

那么就称为正常凝固(或定向凝固)。全部冷凝之后，固溶体内 B 杂质的分布，在 $K<1$ 时，应该是 B 杂质聚集在右端(如图 1-2-58(d)上边)；若 $K>1$ 时，杂质 B 聚集在左端(见图 1-2-58(d)下边)。图 1-2-58(a)中的三条曲线分别表示 $K=0.1$，$K=0.5$，$K=2$ 情况下正常凝固后杂质的分布。对于所有曲线 C_0 皆相同并都折合成 1。这些曲线都符合下列公式：

$$C_s=KC_0(1-q)^{K-1} \tag{1-2-6}$$

如果将杂质聚集部分截去，重复熔化凝固就达到了提纯的目的。下面推导公式(1-2-6)：该图 1-2-58(b)中舟形容器内物质总量是 A_0，全部熔化后，杂质浓度是 C_0。然后进行定向凝固，在凝固的界面两边固、液二相中含 B 杂质量分别为 C_s 和 C_l。凝固至某一时刻，凝固部分是 $q+dq$(如图

1-2-58(b)中的阴影部分)，该系统中刚凝固部分(dq)和未凝固部分的杂质量可表示成以下等式：

$$C_l A_0(1-q) = (C_l + dC_l)A_0(1-q-dq) + C_s A_0 dq$$

式中 $C_l A_0(1-q)$ 表明在图 1-2-58(b)中右边含有溶质的量。dC_l 表示又有 dq 凝固后，在液相中杂质量又增加了的量，$(C_l+dC_l)A_0(1-q-dq)$ 表示图中未凝固部分(即 $1-q-dq$)的杂质量。$C_s A_0 dq$ 表示图中 dq 部分的杂质量。

将上等式展开，并忽略二阶无穷小有：

$$\frac{dC_l}{C_s - C_l} = -\frac{dq}{1-q}$$

由于 $\frac{C_s}{C_l}=K$，故有：

$$\frac{d\frac{C_s}{K}}{C_s - \frac{C_s}{K}} = \frac{dq}{1-q};$$

$$\frac{dC_s}{C_s} = \frac{(K-1)dq}{1-q};$$

从 0 到 q 的范围内积分：

$$\int_0^q \frac{dC_s}{C_s} = \int_0^q \frac{(K-1)d(1-q)}{(1-q)}$$

$$\ln C_s - \ln KC_0 = (K-1)\ln(1-q)$$

$$\ln\frac{C_s}{KC_0} = \ln(1-q)^{K-1}$$

$$C_s = KC_0(1-q)^{K-1}$$

公式(1-2-6)证毕。

半导体材料或激光材料中当掺杂量不大，在固体中杂质的扩散比起分凝现象小得多，凝固过程比较缓慢的情况下基本能符合正常凝固所要求的三个条件。

直拉法生长单晶过程实际上就是一个定向凝固过程。将拉出单晶杂质聚集的端部切除，也可达到提纯目的。但应注意到由于分凝现象也给人们带来不利的情况，那就是直拉法拉出的掺杂单晶沿轴向杂质分布是不均匀的。这就降低了单晶的质量。人们为了克服由于分凝现象造成的杂质分布不均匀，进行了大量研究，想出了不少办法，将在工艺课中讨论。

定向凝固具有提纯作用，但不能重复进行，除非每次将杂质浓度高的端头切除，仅把剩余部分熔化，方可继续提纯。这样做，既效率低而且容易带来污染。因此人们又根据分凝的原理在定向凝固的基础上提出了区域提纯的方法。

(3)区域提纯

区域提纯是用电阻炉或高频炉加热的方法，使一些含有杂质的材料(如 Si、Ga、As 等)锭条的某一区域熔化，然后使熔化区域由锭条的一端逐步移向另一端(如图 1-2-59 所示)。材料内的杂质由于分凝作用，就朝着一定方向集中，反复多次进行，最后杂质被聚集在端头的一个很小的范围内，而使大部分材料达到提纯的目的。这一过程称为区域提纯。在区域提纯过程中，一般还同时可获得单晶，如 Ga、As 单晶就常用此种方法获得。区域提纯之所以能多次重复，是由于熔化局限在一个很小的区域(不像定向凝固需全部熔化)，其余都处在固体状态，扩散极慢。这样，在第二遍熔区移动时，杂质不可能恢复原来均匀分布，只能进一步把杂质往一端集

中。

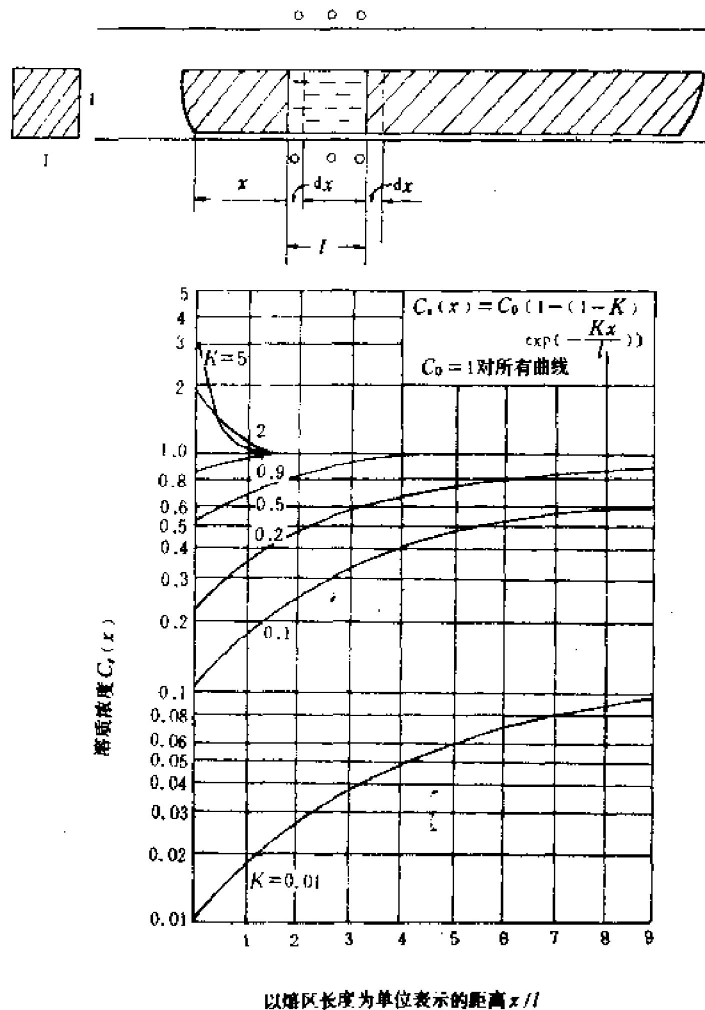


图 1-2-59

原来杂质浓度均匀的锭条，经过第一次区域提纯后，杂质沿锭条的分布为

$$C_s(x) = C_0[1 - (1 - K)e^{-\frac{Kx}{l}}] \tag{1-2-7}$$

我们将通过式(1-2-7)的推导，进一步理解为什么通过区熔技术可使杂质往一端集中。

假设锭条有单位长度的横截面，最初在整个长度上有相同的杂质浓度 C_0，从最左端开始在 l 长度范围内熔化(熔化的体积为 $1\times1\times l$)。第一次，第一个熔区的杂质浓度应该是 C_0。然后我们把熔区向右移动了 dx 的距离，这意味着左边有 $dx\times1\times1$ 的熔体凝固，而右边有 $dx\times1\times1$ 的固体熔化(以下将 1×1 简略)。在左边 dx 的熔体凝固时，由于分凝作用(设 $K<1$)，在凝固部分杂质含量应是 $C_{s_1}=KC$。杂质原子的量是 $C_{s_1}dx$。同时熔入的 dx 带进的杂质原子量是C_0dx。那么在移动 dx 的过程中，在熔区中净增杂质量应该是(若 $K>1$ 为净减)：

$$C_0dx - C_{s_1}dx = C_0dx - KC_0dx$$

假如熔区已经移动至 x 处(如图 1-2-59(a))，此时熔体浓度为 $C_l(x)$(显然 $C_l(x)>C_0$)。又移动 dx 距离，右边凝固的固体带走的杂质原子数量是：

$$C_l(x)Kdx$$

右边熔入的杂质原子数量是：

$$C_0 dx$$

净增量为

$$[C_0 - C_l(x)K]dx$$

另一方面，在 x 处的熔区，由于移动 dx 后，浓度改变量可表示成 $dC_l(x)$，杂质原子改变的数量是 $l dC_l(x)$。显然应该有如下等式：

$$l dC_l(x) = (C_0 - C_l(x)K)dx$$

考虑到 $C_s(x) = KC_l(x)$，所以有：

$$l \frac{dC_s(x)}{K} = [C_0 - C_s(x)]dx$$

移项，并两边积分：

$$\frac{l}{K}\int_{C_0 \cdot K}^{C_s(x)} \frac{dC_s(x)}{C_0 - C_s(x)} = \int_0^x dx$$

最后得到公式

$$C_s(x) = C_0[1 - (1 - K)\exp(-\frac{Kx}{l})]$$

从上面的分析和公式(1-2-7)的推导我们可以看到：

(a)熔区愈小，杂质浓度的最终分布愈有利；(b)不同 K 值的杂质，提纯效果不同，K 值与 1 相差愈大，杂质的最终分布愈好。

K 比 1 大得多，提纯效果好，杂质集中在头部。

K 比 1 小得多，提纯效果也好，杂质集中在尾部。

$K \approx 1$，提纯效果差，杂质基本上均匀分布在整个锭条中，这种杂质适合于做掺杂剂。

正因为如此，区域提纯的方法并不是对所有物质的提纯都有效。例如对元素半导体锗、硅是十分有效，但对 Ga、As 化合物的提纯效果则不理想，主要原因就是一些杂质如 En、Te、S、Mg、Si、Se、C 等在 Ga、As 中的分凝系数与 1 相差不大。当然 As 的分压高也是原因之一。

不过，应当肯定一点的是，区域提纯的技术对半导体工业的发展是起了很大作用的。

(四)高稳变体的稳定化措施

一些无机材料，有很好的性能。但是由于存在多晶转变，而且体积效应很大，使材料无法使用。在这些材料中，有些可以通过查阅相图找出克服办法。一个典型的例子是 ZrO_2 的稳定化。

氧化锆耐高温材料有多种用途，用作熔金属用的坩埚，在熔化铂、钯等金属时可以反复的使用。用于熔化铁或钢，既不被它们润湿也不能被熔化。使用作连续铸锭用的塞头砖，也不会被磨损。用于高炉衬砖，表现了良好的性能。用于气体反应炉内，能耐 2523～2873K 的长时间稳定作业。在空气中，即使是用在高频电炉的石墨管周围，也能耐 2573K 高温。因此 ZrO_2 是一种受到人们重视的无机材料。但是将它投入正式的工业生产却是经历了 17 年的时间。1930 年前后开始试制氧化锆坩埚，由于耐温度急变性差，没有得到解决。后来德国研究出氧化锆的稳定化之后，开始制造了实验室用的坩埚。直到 1947 年美国才正式在工业上有稳定化氧化锆耐火材料的生产[9]。

ZrO_2 的二种变体，高温型和低温型都被仔细地研究过，其晶格常数列于表 1-2-3。

表 1-2-3　ZrO_2 的变体

	低温型	高温型
晶系	单斜	四方
晶格常数	$a=0.5194nm$ $b=0.5266nm$ $c=0.5308nm$	$a=0.5074nm$ $c=0.5160nm$

ZrO_2 的单斜型⇌四方型转变温度，通常认为是在 1273K 附近，但因它受 ZrO_2 纯度和热经历的影响，波动在较宽的温度范围内。这个转变如图 1-2-60(*a*)所示。可以看到有较大的体积变化。图 1-2-60(*b*)是差热分析的结果。加热时约在 1473K 出现吸热峰，并伴随有体积收缩，冷却时约在 1273K 有放热峰，并伴随有体积膨胀。由于存在有较大体积变化的多晶转变使 ZrO_2 的耐温度急变性差。

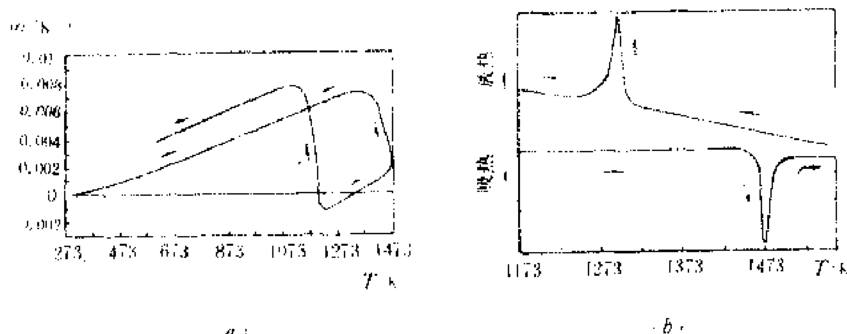


图 1-2-60

1952 年 Duwez 研究了 ZrO_2 和 CaO、MgO 的二元相图(见图 1-2-61(*a*)、(*b*))为氧化锆稳定化的研究提供了有价值的资料。从 ZrO_2-CaO 二元相图可以看到在 x_{CaO} 为 16%～29%范围内生成的立方型固溶体在 2573K 以下所有温度范围内都是稳定的。而在 ZrO_2-MgO 二元相图中，在 2273K 附近，虽然在 x_{MgO} 为 16%～26%的组成范围内生成立方型的固溶体，但它在较低的温度下是不稳定的，将分解成四方型的 ZrO_2 和 MgO。因此，从相图来分析添加 CaO 做 ZrO_2 的稳定剂是较好的。当然在实际生产中还进行了更多更深入的分析，不但要消除多晶转变，而且要加入稳定剂之后，材料的膨胀系数也尽可能的小，等等，这里不再做详细介绍。

从上面的例子，给我们一个启示：一种材料其高温变体有较多的用途，仅仅是因为多晶转变的存在而无法使用，那么，我们可以通过实验或查阅相图手册，找到一种或几种添加剂，使之形成固溶体改变多晶转变温度或抑制多晶转变，使其达到稳定化的目的为人类服务。这类例子是很多的，例如 CaO-SiO_2 系统中的 Ca_2SiO_4 化合物，其熔点为 2403K，可做较好的耐火材料。然而 Ca_2SiO_4 存在有四种变体。而且其中有一个转变伴随有 12%的体积变化，由此导致耐火材料的破坏，这是制造上的最大难题。后来有人研究出加入 $SrSO_4$ 和 $BaSO_4$ 都可使其稳定化[9]。

以磷酸盐为主的萤光灯用的发光材料，这类问题更为突出[10]。因为常常相不同使发光材料的发光性质变化很大。而各种磷酸盐中普遍存在着多晶转变，寻找适当的添加剂使这些磷酸盐中的某些高温变态稳定是一个很重要的课题。

(五)二液分层与玻璃的分相失透

玻璃的一个主要优点是透明。如果在制造玻璃的过程中出现失透，那将是一个重大缺陷。

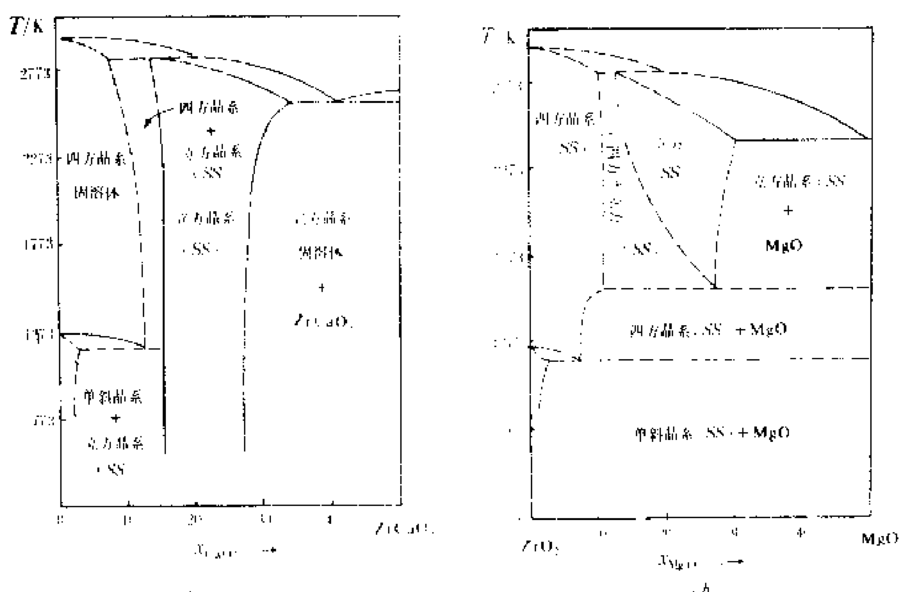
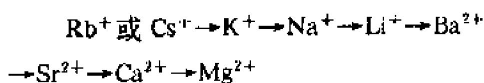


图 1-2-61

玻璃产生失透有二种情况。一种是在各向同性的玻璃态物质中析出晶态物质，称之为析晶。另一种是均匀的玻璃态物质在一定的温度范围内有可能分成两种互不溶解的液相（就是相图中的二液分层区域中出现的现象），由于两者折射率不一致，因光散射而形成乳白或混浊。这种失透方式称之为分相。这类失透方式，在试制新品种光学玻璃中是常见的，例如硼酸盐系统的玻璃。

可以通过查阅相图了解哪些系统在熔制玻璃时容易出现分相失透，并通过相图分液区范围的比较得出一些规律性的东西，以指导我们的材料制备工作。

图 1-2-62 是把 SiO_2 和 MgO、FeO、ZnO、CaO、SrO、BaO、Li_2O、Na_2O、K_2O、Rb_2O、Cs_2O 的二元相图的富硅部分集中在一起，为了便于比较分液区的情况。从结构化学的角度进行了研究之后，发现二元系统玻璃中分相主要决定于二种氧化物的键强差，即 $\Delta\frac{E}{CN}$（式中 E 为阳离子电荷，CN 是阳离子的配位数）。键强差愈小，分相愈容易。照这一规律，分液区将按以下次序而增大：



Rb^+ 或 $Cs^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow Li^+ \rightarrow Ba^{2+} \rightarrow Sr^{2+} \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$

这个次序和相图基本一致。Cs^+ 和 Rb^+ 具有非常弱的键强（$E/CN=1/12$），从图 1-2-62 看其液相线是一个直线；K^+ 和 Li^+ 分别为 1/8 和 1/6，液相线已呈 S 形状。BaO 和 SiO_2 的相图之液相线已有明显的 S 形状。SrO 和 SiO_2 的相图在液相线之上出现稳定的二液分层区域。CaO、ZnO、FeO、MgO 和 SiO_2 的二元相图

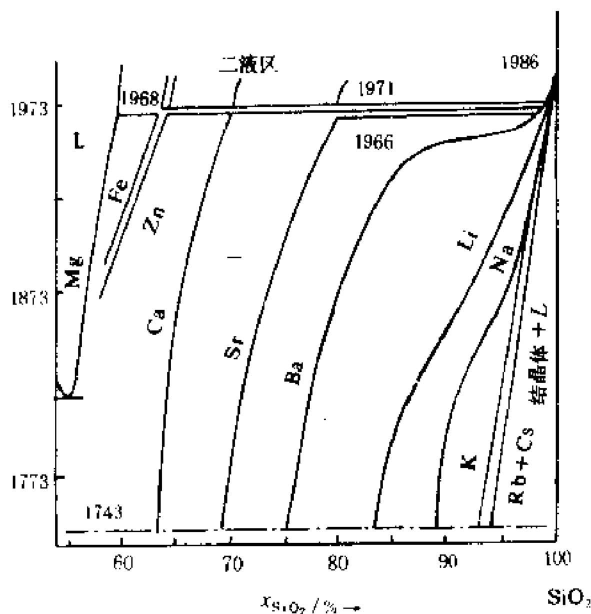


图 1-2-62

之液相线上稳定的二液分层区域是愈来愈大。具有稳定的二液分层区域在熔化玻璃时会出现二种互不相溶的液体，在冷却速度比较快的情况下形成二种折射率不同的玻璃相，从而使玻璃分相失透。

最近几年的研究发现具有S形液相线的相图虽然在液相线上没有稳定的二液分层区域，但是在液相线之下却仍存在分相区，称为亚稳不混溶区（见图 1-2-63(*a*)、(*b*)、(*c*)）。由于玻璃的形成本身就不是一个平衡过程，在急冷的条件下，液相不按平衡时的析晶过程进行，而是以玻璃态（过冷液体）的形式一直降温，但在经过亚稳不混溶区时要分成两种玻璃相（分相动力学已证明此所需时间很短）。从相图可以预期，在形成玻璃时，$BaO-SiO_2$ 系统发生分相的量最大，而 K_2O-SiO_2 系统则最小。事实上，将 x_{BaO} 为 0.05～0.10 的 $BaO-SiO_2$ 系统急冷后，很难得到澄清的玻璃而呈现乳白色。在 K_2O-SiO_2 系统中，则还未发现乳白现象。

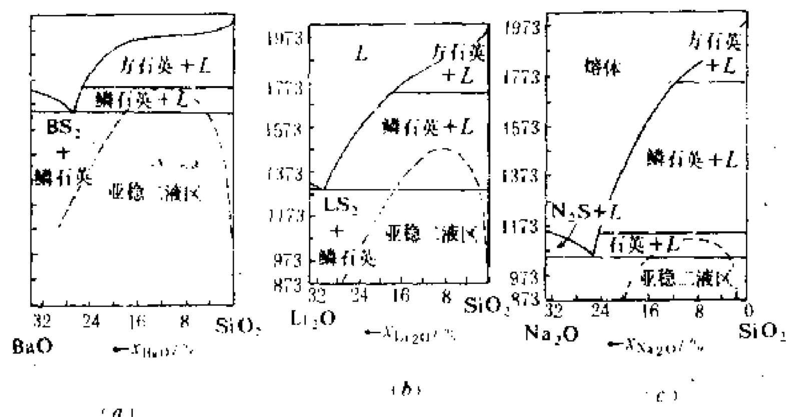


图 1-2-63

应当指出的是并不是所有经历亚稳分相区的玻璃都失透。因为有些情况，相界面是极模糊的，虽然存在二种化学成分不同的玻璃相，但不致影响玻璃的透明性，这种分相结构要在电子显微镜下才能观察到（详细情况在第二篇讨论玻璃分相时再介绍）。另外也不是只有S形液相线下才有亚稳不混溶区。例如 $SiO_2-Al_2O_3$ 系统液相线是平坦的，但最近研究发现也存在亚稳不混溶区，见图 1-2-64。

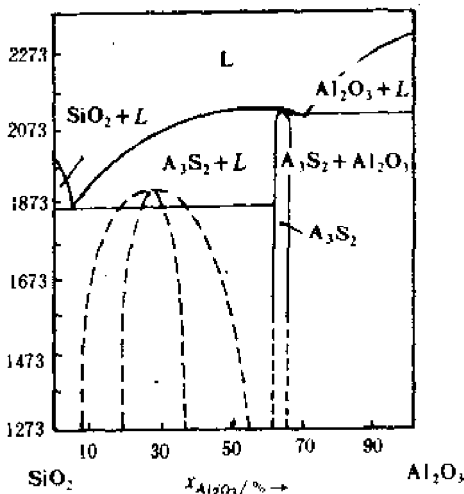


图 1-2-64

分液现象在试制新品种光学玻璃中引起重视，并加以研究克服的一个重要例子是稀土光学玻璃。众所周知，近年来为了解决视场角特大的宽角航空摄影镜头的像面弯曲问题，迫切需要高折射、低色散的光学玻璃。稀土光学玻璃是符合上述要求的。例如硼镧系统在二元硼酸盐玻璃中具有最高的折射率、最好的化学稳定性，并且具有比 PbO 低的色散[11]。但由于硼镧二元相图中有一个较大的二液不混溶区的范围（见图 1-2-65 中 $LaBO_3-B_2O_3$ 相图），这使含镧二元硼酸盐系统的成玻璃范围较小，且极容易分相。镧系其它元素的氧化物和氧化硼组成的二元系都存在大范围的二液不混溶区（见图 1-2-65 12 个相图）。仔细观察还可以看到分液区的范围随 La^{3+} 到 Lu^{3+} 离子半径的减

少而增大。这就是说利用镧系中其它元素的氧化物来代替 La_2O_3 是无济于事，不能改变成玻璃范围窄小及容易分相失透的困难。人们为了解决这一困难是通过加入第三种组分来扩大成玻璃范围。例如在硼镧二元系统中加入 ThO_2 可使玻璃生成范围有所扩展[11]。

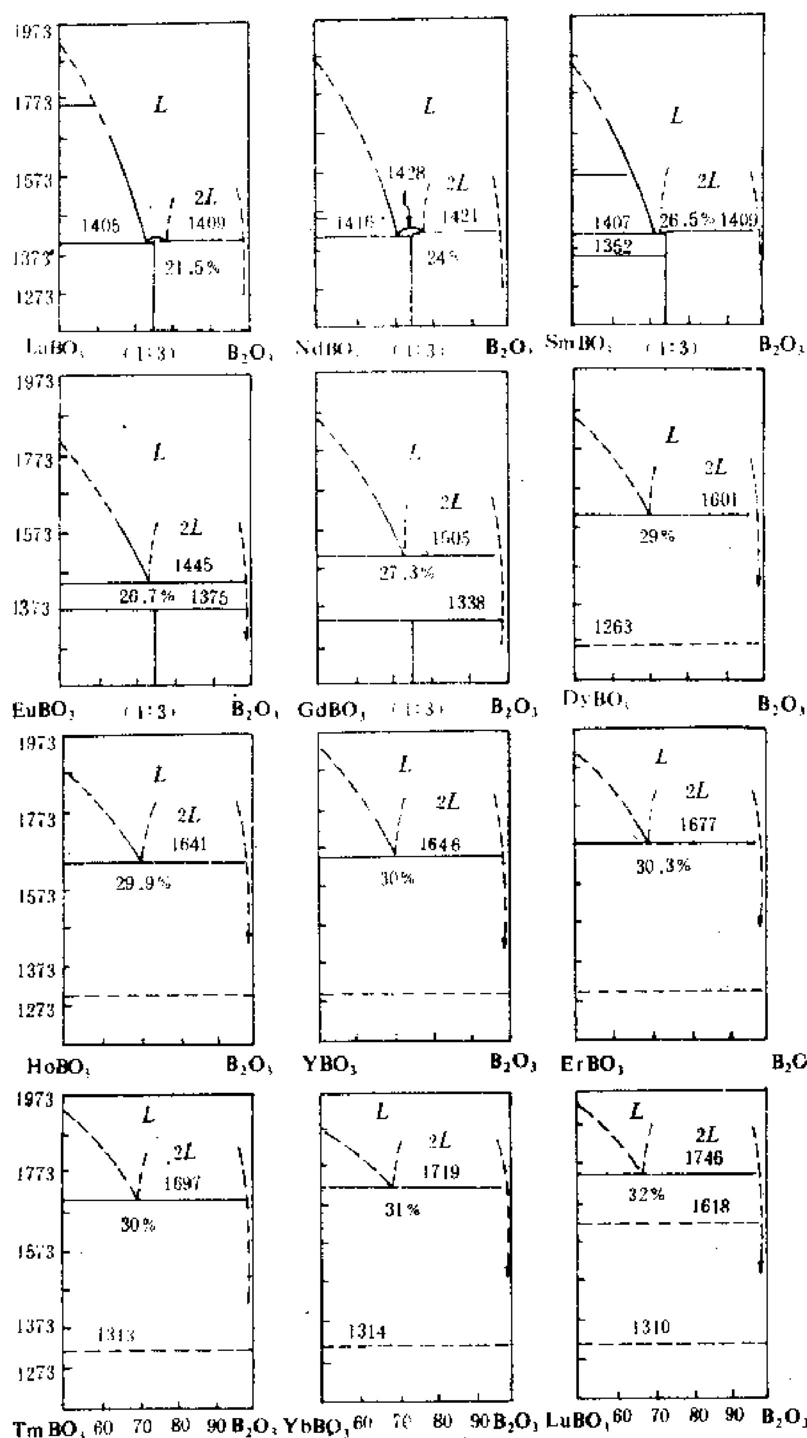


图 1-2-65

四、相图的实验研究方法

介绍相平衡的各种测量方法之文献是大量的。这里我们扼要地归纳一下。

一般相与相之间任何物理的或化学的差异或者对一个相出现或消失所发生的效应，都可

以测定相变温度，从而绘制出相平衡状态图。通常采用的方法可以归纳成两大类：动态法和静态法。动态法是利用相出现或消失时系统性质的变化；静态法是将样品保持在恒定的条件下直至平衡，然后或者在平衡温度下用高温显微镜及高温 X 射线仪观察、测定，或者是淬冷下来，保持高温相平衡的关系，在室温下用各种仪器观察、测定相的组成和数目。

(一)动态法

动态法中最常用的是加热(或冷却)曲线法和差热分析法。

(1)加热或冷却曲线法

这种方法是将一定组成的体系，加热完全溶解后，使之均匀冷却，测定体系在每一时刻下的温度。作出时间-温度曲线，这样的曲线称为步冷曲线。当体系内无相变时，温度随时间均匀下降，当体系发生相变时，步冷曲线将出现转折点或水平线段。

混合物的步冷曲线如图 1-2-66 所示，当 A 和 B 的混合物由液态冷却到 b 点时开始出现固相(相当于冷却到某个组分或某个化合物的液相线)。随着结晶的析出体系放出热量，抵消冷却过程所散失的部分热量，使体系下降的速度变慢，所以出现转折点 b。但由于体系析出的结晶过程中，溶液的浓度随着变化，使凝固点随之下降。到 c 点后出现平台，这表明体系自由度为零，或是在进行低共熔过程，或是在进行转熔过程。只有液相在过程中全部消耗完毕，温度才能继续下降，这个过程所需时间和水平线段 cd 长度对应。

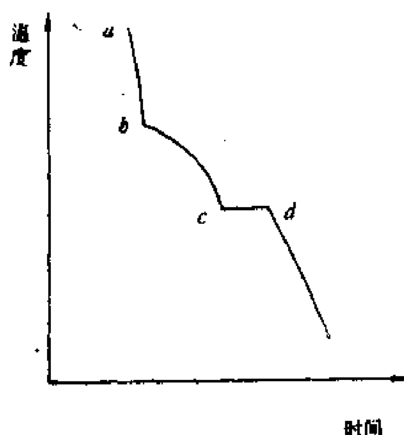


图 1-2-66

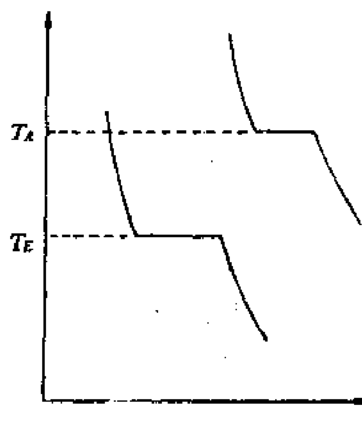


图 1-2-67

对于纯组分或低共熔组成的熔体之步冷曲线如图 1-2-67 所示。对于纯组分，平台出现的温度就是其熔点温度。对于低共熔组成的熔体由于冷却到共熔温度 T_E 时，一开始就析出 A 和 B 两种晶相，直至液相消耗完毕，所以也只有一个平台而没有转折点。

图 1-2-68 表示了利用步冷曲线的方法绘制一个具有转熔型有限固溶体之二元相图的情况。

在相平衡的研究中，冷却曲线是重要的研究方法。但对于过冷现象显著的系统，则有时还是用加热曲线所得结果好。

(2)差热分析(DTA)

差热分析的特点是能把系统中热效应甚小、用普通热偶已难以察觉的物理化学变化感觉出来。基本原理如下：

首先在 DTA 中用的是差热电偶，这种热偶如图 1-2-69 所示，是由二条普通热偶构成。其中二条铂丝(或镍铬丝)和检流计相连，而中间二条铂铑丝(或镍铬丝)则自相连接。热偶的一端

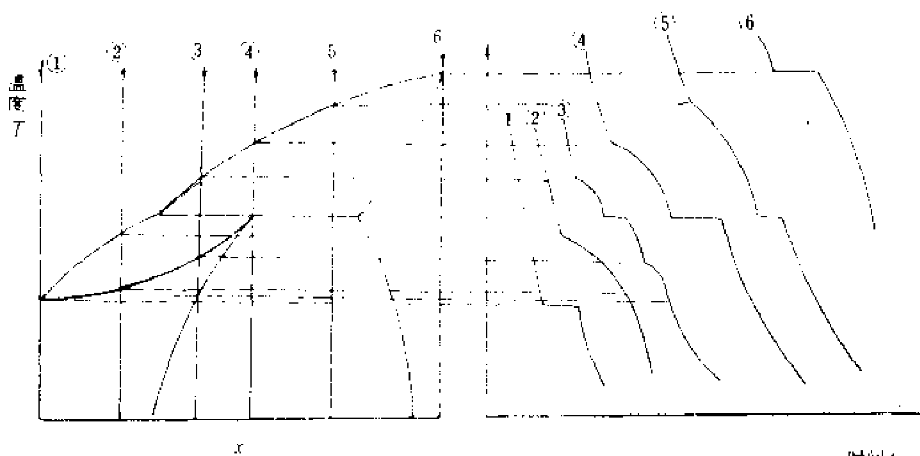


图 1-2-68

插入试验物 A 中，而另一个热端插入标准物料 B 中。如果试验物与标准物料的温度相同时，两个热端所产生的电动势相互抵消，检流计不发生偏转。如果试验物料温度由于物理化学变化而发生变动，则电动势的平衡被破坏，检流计开始偏转。显然放热和吸热反应使检流计的偏转方向不同，相应地将出现放热峰和吸热峰。

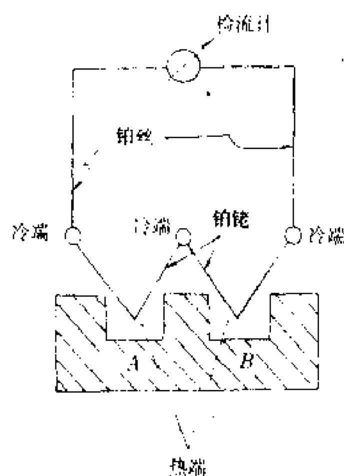


图 1-2-69

产生放热效应一般有以下几种情况：

(a)不稳定变体转变为稳定变体的多晶转变现象；

(b)无定形物质变成结晶物质；

(c)从不平衡介质中吸收气体(如氧化反应)；

(d)某些不产生气体的固相反应(或在产生气体的条件下放热效应很大，因而超过气体的膨胀所吸收的热量时)；

(e)由熔融态转变成晶态；

(f)微晶玻璃的核化过程。

产生吸热效应一般有以下几种情况：

(a)矿物受热分解放出二氧化碳、水蒸气或其它气体；

(b)由晶态转变为熔融态；

(c)可逆多晶转变等(一般是指从低温相转变成高温相)。

我们把一个被研究的物质和一个标准物质(即在一定温度范围内不发生任何热效应的物质)，处于同一条件下加热，并以一个差热电偶相连。伴随试样中热效应的变化，利用它和标准物质之间的温度差，使差热电偶中产生电流。此电流再用光点检流计量得。从检流计的偏转程度，可知道热效应的大小，若再同时量出炉内之加热温度，即可画出以温度为横坐标，以检流计上刻度为纵坐标的差热曲线。如图 1-2-60(b)即为 ZrO_2 之差热曲线。

当然在实际进行测量时还应当注意：加热速度、样品的形状和质量、粉料的颗粒度等等，这可参考有关的专门书籍。

除了上述方法外，还可以利用测定电导率、热膨胀、热容等方法来确定相变温度。特别是有些固态中的二级相变，由于相变过程没有热效应，这后几种方法就显得尤为重要。

图 1-2-70 就是利用测量电导率随温度的变化定出固相线，固-固界线和液相线的示意图。这种方法一般来说装置是比较简单的，但如果测量在高温下进行，为了保证良好的电接触和避免试样被金属电极沾污应采取专门措施。

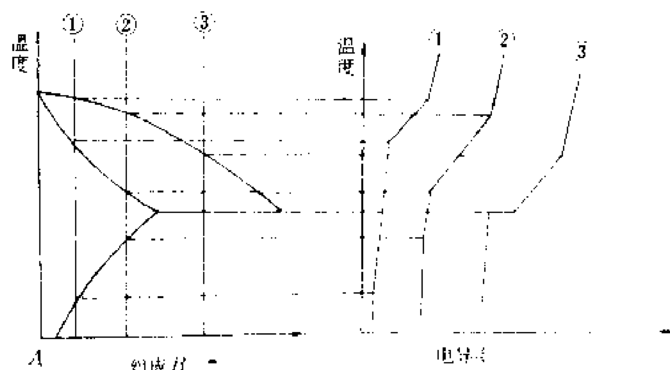


图 1-2-70

（二）静态法

将按确定配比经过仔细称量、混合后的混合物料放入白金坩埚内，置入炉中。在所要求的温度下长期保温，以达到充分平衡。然后迅速冷却，观察存在的相来确定液相线、固相线和固-固界线。当然如有高温 X-射线和高温显微镜的设备，有些系统的研究就没有必要淬冷，可直接在高温下观察存在的相。然而，目前这些设备所能达到的温度是有限度的。所以在相当多的情况下仍然采用淬冷的方法，虽然这种方法有些缺点，如工作量极大及淬火后并不总是能够保持高温结构。

图 1-2-71 是将试样淬冷后采用岩相分析来确定相图中各种界线的示意图。组成为 n_1 的试样在 T_1 到 T_9 的每个温度下保持很长时间，达到平衡后分别淬冷，将这九个试样逐个进行岩相分析（这一般采用偏光显微镜即可）。在 T_1,T_2,T_3 的温度下保温过的试样，淬冷后有两个相（α 和 β）存在；在 T_4,T_5,T_6 的温度下保温过的试样，淬冷后只有一个 α 相；在 T_7,T_8,T_9 温度下保温过的试样，淬冷后发现有不同数量的玻璃相（这说明在高温下已有不同程度的熔化）。从这些观察中可作出结论，n_1 组成的固-固界线点在 T_3 和 T_4 之间，而固相线点的温度则是在 T_6 和 T_7 之间。如果将实验中保温的温度间隔变的很小，那么测定出的相变温度的误差可以很小。若配比由 n_1 变化至 $n_2,n_3,\cdots$，都重复如 n_1 时同样的实验，就可以得出一条固-固界线、液相线和固相线。

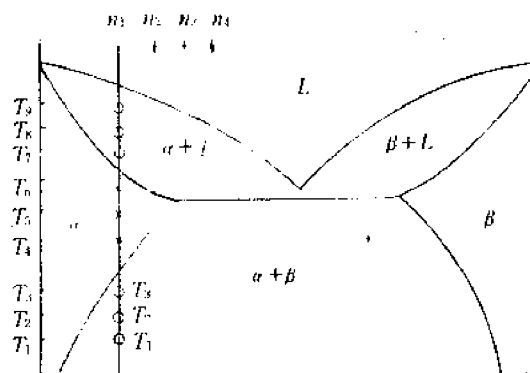


图 1-2-71

五、二元相图的热力学推导

相图一般由实验的结果制成。但由于动力学因素，特别是如果涉及到原子在固体中的扩散（此时由于扩散系数很小，达到平衡就非常缓慢），很难预料达到平衡所需的时间，因此实验中往往不易得到平衡各相界线的准确位置。

利用热力学数据进行计算推出相图早就为人们所重视。1954 年 Wagner's[4]利用热力学数

据计算了 Ag-Au 二元系相图，把 50%处液相线和固相线之间的温度间隔从 13K 修正到 1.5K。之后又被人们用更精确的实验所证实。从此，使人们越来越认识到，这种计算对制作相图是提供了有效的补充资料，特别是近代计算机的发展，更加促使该种方法的应用。

(一)混合自由焓-组成曲线的一般形状

如图 1-2-72 所示，设有一容器，中间有隔板，在隔板左边是纯组分 A(物质的量是 x_A)，右边是纯组分 B(物质的量是 x_B)。若将中间隔板抽开，两溶液自动混合成 AB 的混合溶液(包括固体溶液)。在这混合过程中有一个自由焓变 ΔG_m 称为混合自由焓。

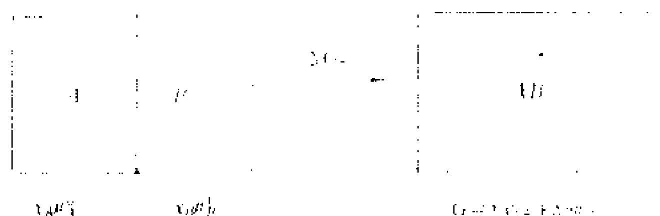


图 1-2-72

显然有：

$$
\begin{aligned}
\Delta G_m &= G - (x_A\mu_A^0 + x_B\mu_B^0) \\
&= x_A(\mu_A^0 + RT\ln a_A) + x_B(\mu_B^0 + RT\ln a_B) - x_A\mu_A^0 - x_B\mu_B^0 \\
&= RT(x_A\ln a_A + x_B\ln a_B)
\end{aligned}
\tag{1-2-8}
$$

式中 μ_A^0 为给定的 T、p 条件下纯组分 A 的自由焓；

μ_A 是组分 A 在混合溶液中的偏摩尔自由焓；

μ_B^0 为给定的 T、p 条件下纯组分 B 的自由焓；

μ_B 是组分 B 在混合溶液中的偏摩尔自由焓；

$\mu_A = \mu_A^0 + RT\ln a_A$；$a_A$ 为组分 A 在溶液中的活度；

$\mu_B = \mu_B^0 + RT\ln a_B$；$a_B$ 为组分 B 在溶液中的活度。

对于理想溶液有 $a_A = x_A$，$a_B = x_B$，所以有：

$$
\Delta G_{m理想} = RT(x_A\ln x_A + x_B\ln x_B) \tag{1-2-9}
$$

式(1-2-9)说明，不同的 A 与 B 的配比其混合自由焓是不一样的，在某一确定温度下，将各种配比下的 ΔG_m 和组成作图就得到所谓自由焓-组成图，如图 1-2-73 中所示。

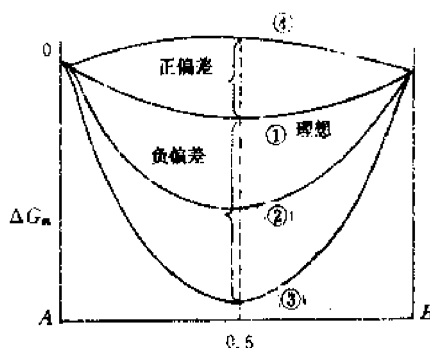


图 1-2-73

图 1-2-73 中①线是理想混合的自由焓-组成曲线。所谓理想混合就是在混合时没有热效应，即 $\Delta H = 0$。所以在非理想混合时就会产生偏差，当 ΔH 为负值，即混合时有放热效应，则产生负偏差，如图 1-2-73 中②③二线。当 ΔH 为正值，即混合时有吸热效应，则引起正偏差，如图 1-2-73 中的④线。

从图 1-2-73 可以注意到，在靠近二元系二端的混合自由焓曲线的斜率是负值。也就是说纯 A 中掺入极少量的 B 物质，自由焓要降低。反之在纯 B 中掺入极少量的 A 物质，自由焓也要降低。这一点是不难证明的。由于都是掺入极微量，溶液可看成无限稀，因此可以认为近于理

想溶液。其混合自由焓可用(1-2-9)式：

$$\Delta G_m = RT(x_A\ln x_A + x_B\ln x_B)$$

考虑到 $x_A=(1-x_B)$，上式可写成如下形式：

$$\Delta G_m = RT[(1-x_B)\ln(1-x_B) + x_B\ln x_B]$$

$$= RT[\ln(1-x_B) - x_B\ln\frac{x_B}{1-x_B}]$$

在恒温、恒压下将 ΔG_m 对 x_B 微分可得到

$$\frac{\partial\Delta G_m}{\partial x_B} = RT\ln\frac{x_B}{1-x_B} \qquad (1\text{-}2\text{-}10)$$

若是在纯 A 中掺入微量 B 物质则 $(1-x_B)\approx1$，于是：

$$\frac{\partial\Delta G_m}{\partial x_B} = RT\ln x_B$$

当 $x_B\to0$ 时，$\ln x_B\to-\infty$。也就是说在 x_B 值足够小时 $\frac{\partial\Delta G_m}{\partial x_B}$ 为负值。即斜率为负。用类似方法可证明在 x_A 足够小时 $\frac{\partial\Delta G_m}{\partial x_A}$ 为负值。

以上说明，在靠近二元系两端，混合自由焓-组成曲线都是向上凹的。这也说明了超纯物质往往是热力学不稳定态，它具有从环境中吸收杂质变成不纯的自发倾向。

(二)熵因素和焓因素的矛盾——固态中不混溶裂隙的出现

假如组分 A 和组分 B 形成连续固溶体(并非理想混合)，那么在一定温度下，由组分 A 和 B 形成固溶体的混合自由焓为：

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

$$= \Delta H_m + RT(x_A\ln x_A + x_B\ln x_B) \qquad (1\text{-}2\text{-}11)$$

若 ΔH_m 为负值，因为 $-T\Delta S_m$ 永为负值，所以在整个组成范围内 ΔG_m 均为负值。若 ΔH_m 为正值，即混合时为吸热，情况就比较复杂。在高温时 $-T\Delta S_m$ 项作用较大，也就是熵因素的作用较大，混合自由焓表现为负值。说明 A、B 两组分混合为一均匀的固态溶液是一种自发的倾向，得到的固溶体也是热力学稳定的。在低温时 $-T\Delta S_m$ 一项作用较小，而 ΔH_m 的作用相对增大，也就是焓因素增大。于是混合自由焓要趋向正值。但由于在二元系统二端，ΔG_m 为负值，于是整条曲线就成为两边凹，中间的一定范围内出现凸起的驼峰，如图 1-2-74 所示。当曲线出现了驼峰，原先均一的固溶体就要变得不稳定，倾向于分成二个固溶体相。现在我们来讨论为什么出现驼峰后均一的固溶体就变得不稳定。

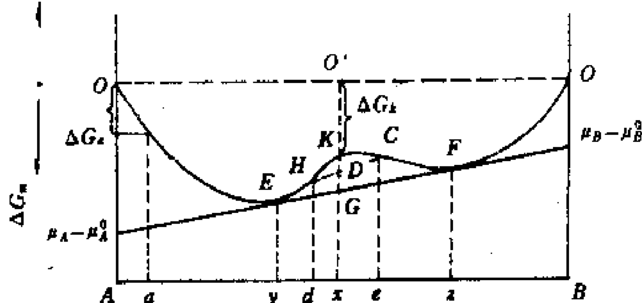


图 1-2-74

先讨论组成为 a 的固溶体。其混合自由焓为 ΔG_a 并为负值，说明 A 和 B 混合成组成为 a 的固溶体是自发倾向。所以在该温度的条件下此固溶体比纯 A 和纯 B 都要稳定。

再看组成为 x 的系统。A、B 二组分形成的组成为 x 的固溶体，其混合自由焓为 ΔG_x，此时 ΔG_x 虽仍为负值，但整个体系的自由焓却未达到最小。也就是体系在相应的温度条件下未达到平衡，组成为 x 的固溶体并非处在最稳定状态。何以见得该体系的自由焓未达到最小呢？我们把组成为 x 的固溶体分解成组成为 d 和 e 的两种固溶体，其自由焓分别为 H 和 C。这时系统总

的自由焓为两溶液自由焓之和，应用杠杆规则，系统总自由焓为

$$\Delta G_m = \frac{ex}{ed}H + \frac{xd}{ed}C = D$$

D 值比 K 值低，但仍不是最小值。若继续分解为 Y 和 Z 两种组成的固溶体时，系统的自由焓还将进一步降低。用同样方法可算出此时体系的自由焓为 G。G 值是达到了最小值，为什么呢？E、F 两点并不是自由焓曲线上的最低点，而是公共切线上的两个切点。我们知道体系处于平衡状态时自由焓必达最小值。两体系处于平衡状态的判据并不是组成体系的各相自由焓达到最小，而是每个组分在各相中的化学势相等。公共切线恰恰说明了 A、B 两组分在 Y、Z 两相中的化学势相等，因此说明 G 值是达到了最小值。体系处在这种状态是最稳定的。

下面要进一步证明，为什么公共切线就可以说明 A、B 两组分在 E、F 两相中的化学势相等。

首先证明为什么公共切线 EF 在 B 轴上的截距是 $\mu_B-\mu_B^0$，在 A 轴上截距是 $\mu_A-\mu_A^0$。从图 1-2-75 中看到 OM 就是 A、B 两组分以 x_A 和 x_B 配比形成 F 相固溶体的混合自由焓变 ΔG_m^F。$MH = x_A \cdot \text{tg}\alpha$，$\text{tg}\alpha$ 是公共切线的斜率即：

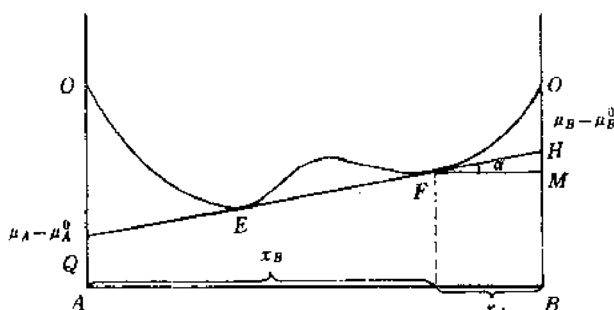


图 1-2-75

$$\text{tg}\alpha = \frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_A}$$

于是有：

$$OH = OM - HM = \Delta G_m - x_A\frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_A}$$

从本节最开始，我们已知：

$$\begin{aligned}\Delta G_m &= G - x_A\mu_A^0 - x_B\mu_B^0 \\ &= x_A\mu_A + x_B\mu_B - xA\mu_A^0 - x_B\mu_B^0 \\ &= x_A(\mu_A - \mu_A^0) + x_B(\mu_B - \mu_B^0)\end{aligned}$$

$$\frac{\partial \Delta G_m}{\partial x_A} = (\mu_A - \mu_A^0) - (\mu_B - \mu_B^0)$$

$$\begin{aligned}OH &= x_A(\mu_A - \mu_A^0) + x_B(\mu_B - \mu_B^0) - x_A(\mu_A - \mu_A^0) + x_A(\mu_B - \mu_B^0) \\ &= (x_B + x_A)(\mu_B - \mu_B^0) = \mu_B - \mu_B^0\end{aligned}$$

用同样方法可证明 $OQ = \mu_A - \mu_A^0$。

再进一步证明每一组分在 E、F 两相中的化学势相等。

设形成 E 相的混合自由焓是 ΔG_m^E，形成 F 相的混合自由焓是 ΔG_m^F。

对于 E 相有（见图 1-2-76）：

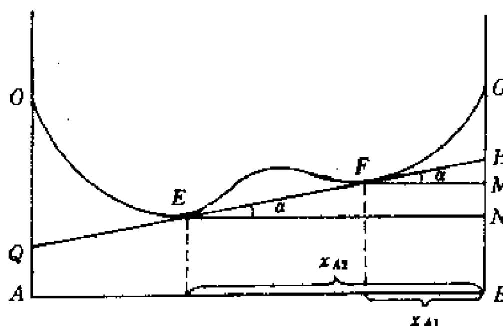


图 1-2-76

$$\Delta G_m^E - x_{A_2}\text{tg}\alpha = \mu_B^E - \mu_B^0$$

$$\Delta G_m^F - x_{A_1}\text{tg}\alpha = \mu_B^F - \mu_B^0$$

$$\because \quad \Delta G_m^E - x_{A_2}\text{tg}\alpha = \Delta G_m^F - x_{A_1}\text{tg}\alpha = OH$$

∴ $$\mu_B^\gamma - x_B^0 = \mu_B^\gamma - \mu_B^0$$

而 μ_B^0 是相同的，

∴ $$\mu_B^\varepsilon = \mu_B^\gamma$$

用同样方法可证明：

$$\mu_A^\varepsilon = \mu_A^\gamma$$

以上我们讨论了在混合自由焓-组成曲线上出现驼峰之后原先均匀的固溶体将倾向于分裂成二相，而且这二相的组成可由公共切线的切点来确定。根据这一道理就不难在相图中画出固态中不混溶区（或称不混溶裂隙）的范围。在图 1-2-77 中清楚地表示了这种作图方法。

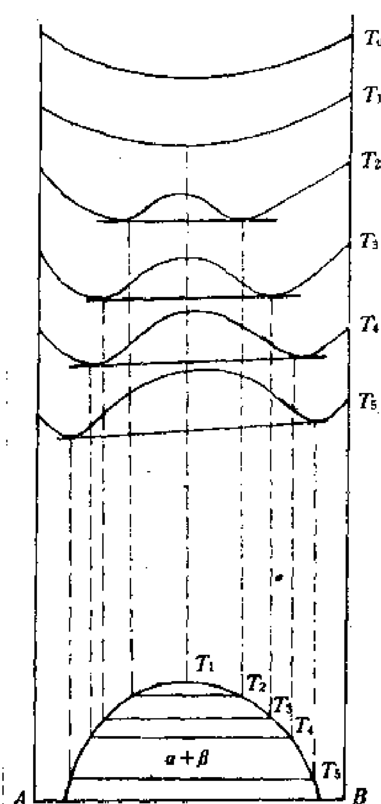


图 1-2-77

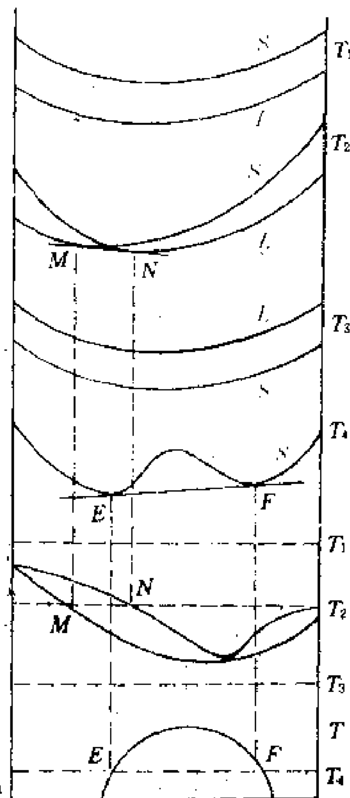


图 1-2-78

（三）混合自由焓-组成图与相图的关系

如果我们有了必要的热力学数据（组分的熔点和熔融热），就能够计算出系统中所有可能存在各个相的混合自由焓-组成曲线。在这些曲线中，自由焓最低的就是最稳定的相。公共切线的切点则表示平衡相的组成。据此从混合自由焓-组成曲线可以确定系统的相图。

图 1-2-78 显示了一组液相线具有最低点的连续固溶体二元系统的混合自由焓-组成图与相图之间的关系。在高于组分 A 的熔点 T_1 时，液相的自由焓曲线全部在固相自由焓曲线以下。这时在相图的全部组成范围内，只有液相能够存在。在 T_2 温度时，液相的自由焓曲线和固相的自由焓曲线有公共切线，切点是 M、N。说明在此温度下系统中有组成为 M 的固相与组成为 N 的液相平衡共存。在 M 的左边只有固相存在，在 N 的右边只有液相存在。这和相图中的意思完全吻合。在 T_4 温度时固相的自由焓曲线中出现了驼峰，说明在原先均一的固溶体中要分相，分相的组成是由公共切线的两个切点 E、F 决定。

图 1-2-79 是一个具有低共熔点的有限固溶体相图与混合自由焓-组成曲线的关系图。其

它情况和前边类似，这里只说明一下温度为 T_E 时的情况。在低共熔温度 T_E 时，对应的混合自由焓曲线图中三条曲线具有一条公共切线。这说明 α、β、L 三相平衡共存。由于 L 的混合自由焓曲线上的切点 K 位于共它两个切点 J 与 Z 之间，就形成了低共熔类型的相图，K 点就是低共熔点的组成。若公共切线与液相的混合自由焓曲线之切点不在中间，则相应的相图就变成转熔型（如图 1-2-80 所示）。

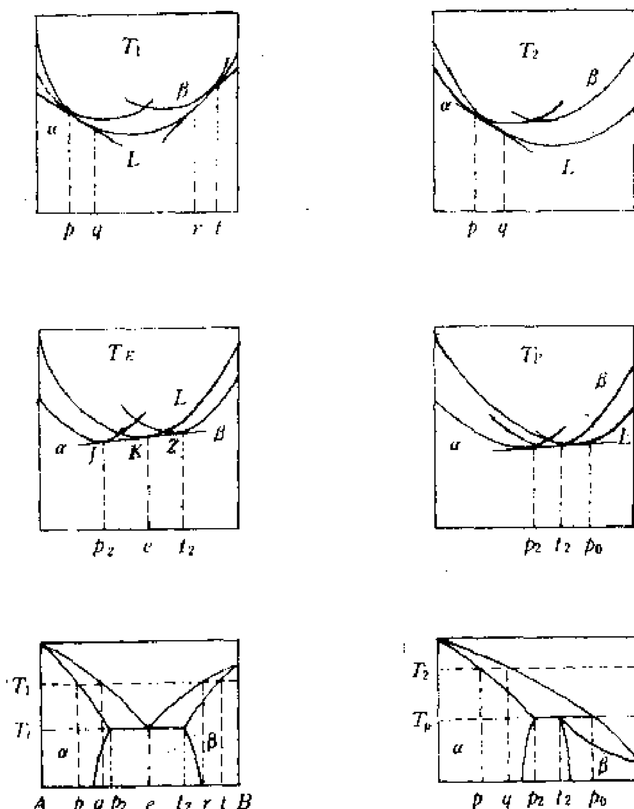


图 1-2-79　　　　图 1-2-80

图 1-2-81 表示了一个固相完全不互溶的低共熔型二元相图与其混合自由焓-组成图的关系。在温度 T_1 时由于低于 A、B 二纯组分的熔点，A、B 二纯组分的自由焓都比相应液相的自由焓小，如图中 a、b 所示。与两个纯组分的固态平衡的液相组成相当于通过 a 和 b 向液相的混合自由焓曲线作的切线之切点 k 和 g。T_2 的情况与 T_1 相似，只是二个切点靠拢了一些。在低共熔温度 T_3 时，固相自由焓曲线与液相自由焓曲线相切于 e 点，这就是低共熔点的组成，此时液相与两个固相 A 与 B 三相共存。

（四）由热力学推导相图实例

我们以 MgO-NiO 二元系为例，该系统从实验得知是形成连续固溶体的相图（见图 1-2-83）。

在混合自由焓-组成图与相图的关系讨论中，我们已知当温度低于组分 A 的熔点而高于组分 B 的熔点时、当温度高于两组分 A 和 B 的熔点时以及当温度低于两组分 A 和 B 的熔点时三种情况下的固态和液态溶液的自由焓-组成曲线的相对位置。为了能正确导出液相和固相的自由焓曲线方程应再讨论一下标准态的问题。图 1-2-82 表示了当温度低于组分 A 的熔点而高于组分 B 的熔点时，液态溶液和固态溶液的自由焓曲线（分别用 L 和 S 表示），因为温度高于组

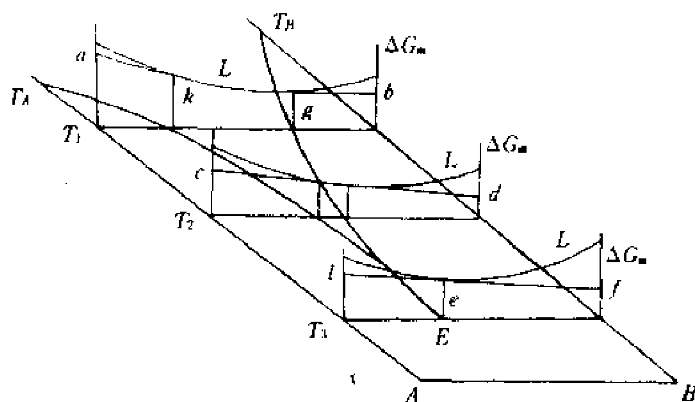


图 1-2-81

分 B 的熔点，组分 B 的标准态是纯液态 B，而组分 A 是以纯固态为标准态。所以图 1-2-82 中 S 线在 A 轴是从零出发，这是因为纯固态 A 为标准态，当然纯固态 A 的混合自由焓 ΔG_m 等于零。S 线与纯 B 的自由焓轴相交于零点以上的 $-\Delta G_{fB}$ 处（ΔG_{fB} 为组分 B 的熔化自由焓，实际上此处是由纯 B 液凝固为纯 B 故而加负号）。对于 L 线，由于纯液态 B 为标准态，液态 B 的 ΔG_m 等于零，L 线与 A 的自由焓轴交于纯 A 零点以上的 ΔG_{fA} 处（ΔG_{fA} 为组分 A 的熔化自由焓）。

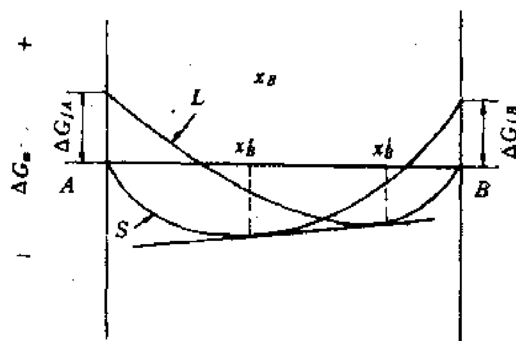


图 1-2-82

下面推导液相和固相的自由焓曲线方程。

对于液态溶液，设形成的液态是理想溶液。



$$x_A A(\mathrm{l}) + x_B B(\mathrm{l}) = 液态溶液(x_A, x_B)$$

其中 x_A 代表 MgO 的物质的量分数，x_B 代表 NiO 的物质的量分数。混合自由焓为：

$$\Delta G_m = RT(x_A^l \ln x_A^l + x_B^l \ln x_B^l)$$

以固态 A（即 MgO）为标准态，所以有：

$$x_A A(\mathrm{s}) = x_A A(\mathrm{l}), \Delta G = x_A^l \Delta G_{fA}$$

将这三式相加得：

$$x_A A(\mathrm{s}) + x_B B(\mathrm{l}) = 液态溶液(x_A, x_B)$$

$$\Delta G_m^l = x_A^l \Delta G_{fA} + RT(x_A^l \ln x_A^l + x_B^l \ln x_B^l) \tag{1-2-12}$$

考虑到组分 A 在熔点熔化时有

$$\Delta G_{fA} = \Delta H_{fA} - T_{fA}\Delta S_{fA} = 0；此处 T_{fA} 为 A 之熔点。$$

在其他温度下熔化是：

$$\Delta G_{fA} = \Delta H_{fA} - T\Delta S_{fA} \neq 0;$$

所以有

$$\Delta G_{fA} = \Delta H_{fA}\left(1 - \frac{T}{T_{fA}}\right) \tag{1-2-13}$$

将式(1-2-13)代入(1-2-12)可得

$$\Delta G_m^l = x_A^l \Delta H_{fA}\left(1 - \frac{T}{T_{fA}}\right) + RT(x_A^l \ln x_A^l + x_B^l \ln x_B^l) \tag{1-2-14}$$

这就是液相线的自由焓曲线方程。

同理，对于固态溶液：



$$x_A A(s) + x_B B(s) = \text{固态溶液}(x_A, x_B)$$

$$\Delta G_m = RT(x_A^s \ln x_A^s + x_B^s \ln x_B^s)$$

$$+)\quad x_B B(l) = x_B B(s), \Delta G = -x_B^s \Delta G_{fB}$$



$$x_A A(s) + x_B B(l) = \text{固态溶液}(x_A, x_B)$$

$$\Delta G_m^s = -x_B^s \Delta G_{fB} + RT(x_A^s \ln x_A^s + x_B^s \ln x_B^s)$$

因为

$$\Delta G_{fB} = \Delta H_{fB}(1 - \frac{T}{T_{fB}})$$

所以有：

$$\Delta G_m^s = x_B^s \Delta H_{fB}(\frac{T}{T_{fB}} - 1) + RT(x_A^s \ln x_A^s + x_B^s \ln x_B^s) \qquad (1\text{-}2\text{-}15)$$

这就是固相线的自由焓曲线方程。

按照式(1-2-14)和式(1-2-15)代入 MgO 和 NiO 的具体热力学数据(熔点和熔融热)可计算出某一温度下各组成的混合自由焓数据。例如在 2600K，当 x_{MgO} 为 0.9，x_{NiO} 为 0.1 时：

$$\Delta G_{m_1}^l = [0.9 \times 77404(1 - \frac{2600}{3073}) + 8.314 \times 2600(0.9\ln 0.9 + 0.1\ln 0.1)]\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

$$= 3696\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta G_{m_1}^s = [0.1 \times 52300 \times (\frac{2600}{2233} - 1) + 8.314 \times 2600(0.1\ln 0.1 + 0.9\ln 0.9)]\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

$$= -6168\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

每隔 0.1 物质的量分数计算一次，得到 18 个数据列于表 1-2-4：

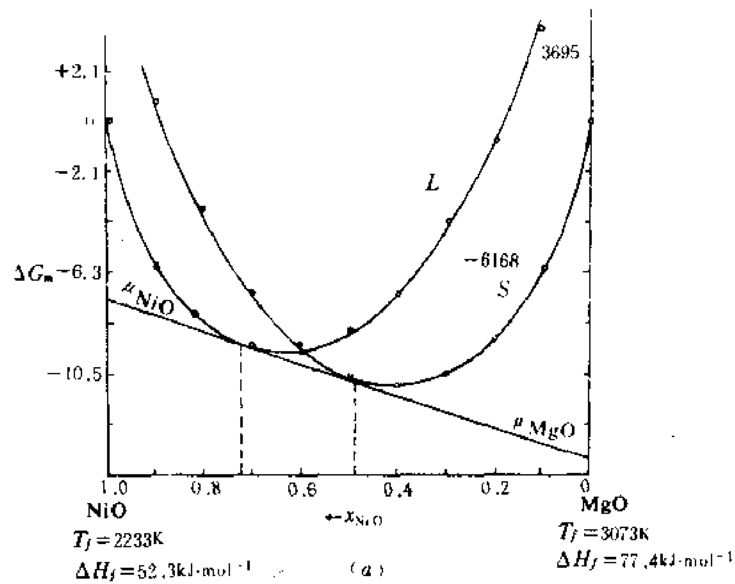
表 1-2-4

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\Delta G_m^l/(\mathrm{J \cdot mol^{-1}})$	3969	−1286	−4865	−7400	−9026	−9782	−9631	−8434	−5836
$\Delta G_m^s/(\mathrm{J \cdot mol^{-1}})$	−6168	−9098	−10626	−11110	−10686	−9391	−7188	−3940	709

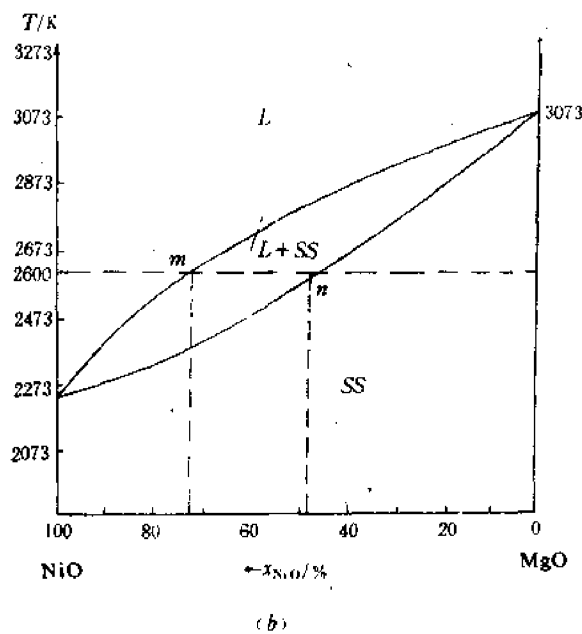
将这些点画在坐标中可连成两条平滑的曲线(图 1-2-83(*a*))，一条是液相的混合自由焓-组成曲线，一条是固相的混合自由焓-组成曲线。它们的公共切线即为 2600K 固-液平衡的组成。如果我们改变温度，重复上述计算，可得到各种温度下的两条混合自由焓-组成曲线。又都作公共切线，则可得到一系列各温度下的固液平衡组成的点(如图 1-2-83(*b*)中的 *m*、*n*)，将这些点连起来就得到我们所需要的相图。

显然上述计算公式并不深奥，但计算工作量却是较大的，每一个温度下要计算 18 个数据，而绘制一个相图，即使是最简单的二元相图，也至少要计算 9 个不同温度下的混合自由焓-组成曲线，这就需要重复计算 162 次。我们可以用计算机代替这种繁琐的计算。下面是用 PC—1500 计算机计算 MgO-NiO 相图的程序及计算机绘制的 9 个不同温度下的混合自由焓-组成曲线(图 1-2-84)。

```
2:FOR T=2317 TO 2989STEP 84
10:GRAPH
20:LINE -(35,-200),9:SORGN
```



(a)



(b)

图 1-2-83

```
25:LINE (0,0)—(180,180),0,0,B
30:LINE (0,160)—(5,160),0,0:LINE —(—20,160),9
32:LINE (0,160)—(5,160),0,0:LINE —(—20,160),9
35:CSIZE 1:LPRINT "2.1"
40:LINE (0,140)—(5,140),0,0:LINE —(—20,140),9
45:LPRINT "0"
50:LINE (0,100)—(5,100),0,0:LINE —(25,100),9
55:LPRINT "—4.2"
60:LINE (0,60)—(5,60),0,0:LINE —(—25,60),9
65:LPRINT "—8.4"
70:LINE (0,20)—(5,20),0,0:LINE —(30,20),9
75:LPRINT "—12.6"
```

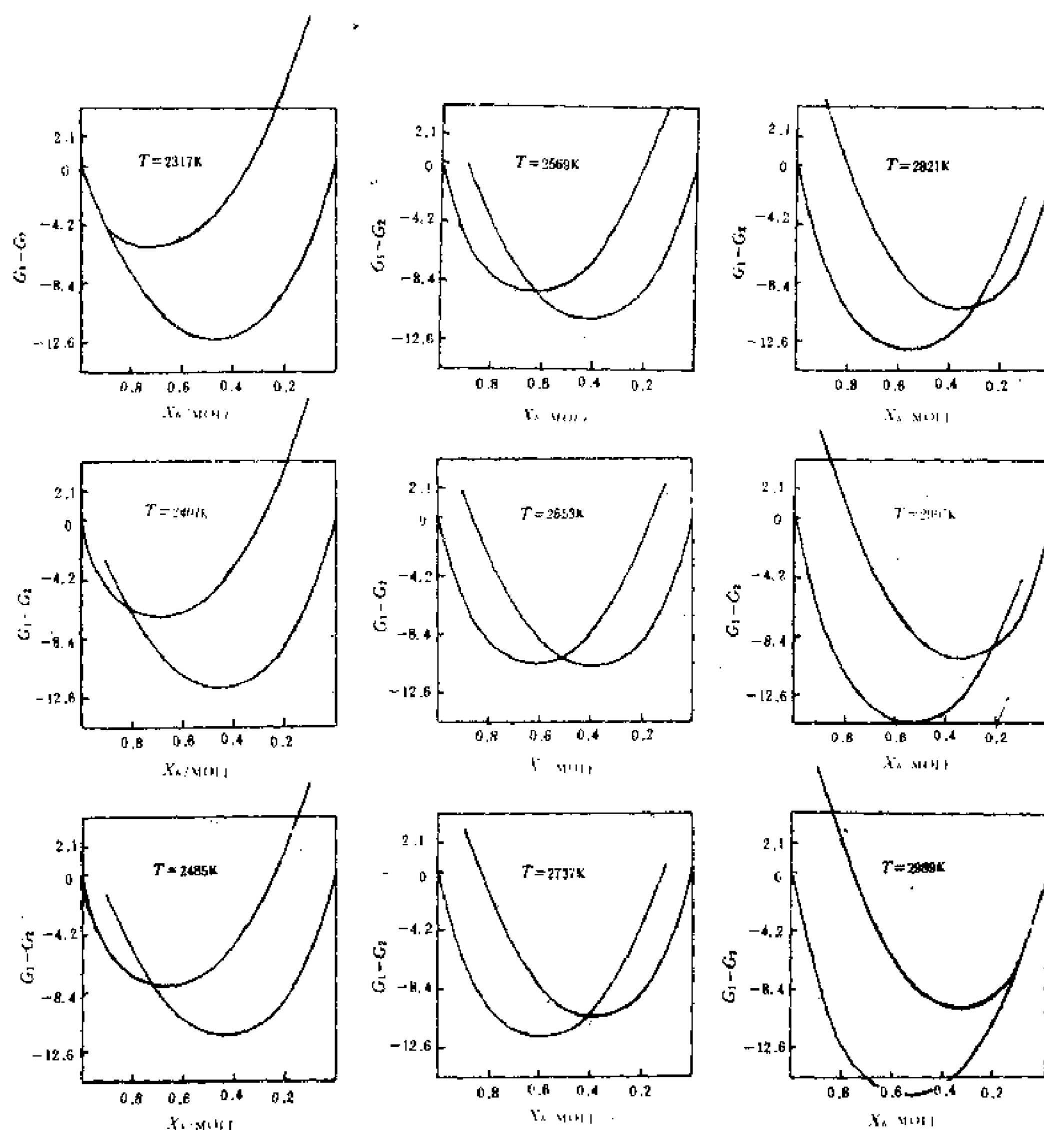


图 1-2-84

```
80;LINE (36,0)—(36,5),0,0;LINE —(36,—12),9
85;LPRINT "0.8"
90;LINE (72,0)—(72,5),0,0;LINE —(72,—12),9
95;LPRINT "0.6"
100;LINE (108,0)—(108,5),0,0;LINE —(108,—12),9
105;LPRINT "0.4"
110;LINE (144,0)—(144,5),0,0;LINE —(144,—12),9
115;LPRINT "0.2"
120;LINE —(—30,50),9;ROTATE 3;COLOR 3
125;LPRINT "G1—G2";ROTATE 0
130;LINE —(50,—30),9;LPRINT "Xb/MOLE"
135;LINE —(0,140),9;SORGN
140;FOR A=1TO9STEP 1
145;I=A/10
```

```
150:GL=I * 77404 * (1-T/3073)+8.314 * T * (I * LN (I)+(1-I) * LN (1-I))
155:LINE -(A * 18,GL/105),0,1
190:NEXT A
200:LINE -(180,0),9:SORGN
210:FOR B=1TO 9STEP 1
220:I=B/10
240:GS=I * 52300 * (T/2233-1)+8.314 * T * (I * LN (I)+(1-I) * LN (1-I))
250:LINE -(-B * 18,GS/105),0,2
260:NEXT B
262:LINE -(-140,0),9:COLOR 3:LPRINT "T=";T;"K"
265:LINE -(0,-180),9
270:NEXT T
```

以上是热力学推导相图的一个最简单的例子,还有许多问题未涉及,但已说明了这一方法的基本过程。

参考文献

〔1〕 Ernest M. Levin. Phase Diagrams for Ceramists. *Columbus American Ceramic Society*, 1975 Supplement.

〔2〕 Ernest M. Levin. Phase Diagrams for Ceramists. *Columbus American Ceramic Society*, 1969 Supplement.

〔3〕 Ernest M. Levin. Phase Diagrams for Ceramists. *Columbus American Ceramic Society*, 1969 Supplement.

〔4〕 Allen M. Alper. *Phase Diagrams* Ⅰ, new York Academic, 1970.

〔5〕 Allen M. Alper. *Phase Diagrams* Ⅱ, new York Academic, 1970.

〔6〕 A. U. Захаров. Диаграмны состоянии двоиных и троиных систем, издательbств металлургия Москва 1964.

〔7〕 E. Kaldss. *Current Topics in Materials Science.* Volume 1979

〔8〕 吴乾章等. 晶体生长的难易程度及其与组分过冷现象的关系. 人工晶体, №1, 1982.

〔9〕 吉木文平. 非金属矿物工学. 北京:科学出版社, 1962.

〔10〕 O.H.卡资金等. 无机发光材料. 北京:化学工业出版社, 1980.

〔11〕 干福熹. 光学玻璃. 北京:科学出版社, 1964.

〔12〕 W. D. Kingery. *Introduction to Ceramics.* Second Edition, new york wiley, 1976.

〔13〕 A. G. Guy. *Introduction to Materals Science.* New York McGraw-Hill, 1972.

〔14〕 李包顺等. 无机材料学报. Vol, №2(1986) 129.

习 题

1. 试分析为什么单纯提高温度并不能促使石墨向金刚石转化?

2. 根据 SiO_2 相图,判断室温—846K 之间有几种 SiO_2 变体? 硅砖若在 1743K 以上长期使用会出现什么情况? 有什么影响?

3. 在 SiO_2 相图中有没有不可逆相变的情况?

4. 请你对下图(图 1-2-85)中的单元系统状态图作出评论:可以有这样的单元体系状态图吗?并说明理由?

5. 有两位学生对压力轴的含意发生了争论,一个说压力轴的数值代表蒸气压,一个说压力轴的数值代表外压。你认为哪个说法对?

6. 下图(图 1-2-86)表示硫的各相之间平衡的状态图,图中有正交硫、单斜硫、液体和蒸气四相,因为这是单元系,根据相律计算,允许体系存在的最大相数应是三相,但现在有四相,这矛盾如何解释? 若将硫加热至熔融,在恒压条件下缓慢冷却(压力为 g,见图)作出其冷却曲线并于冷却曲线各段上说明:

①各相应的平衡相是什么?

②体系的自由度为若干?

7. 下图(图 1-2-87)是磷的单元体系相图，共有三种变体：紫磷，白磷Ⅰ和白磷Ⅱ。实线代表稳定态，虚线代表亚稳态。请回答白磷和紫磷之间的相转变是可逆的还是不可逆的? 白磷Ⅰ和白磷Ⅱ之间是可逆的还是不可逆的? 从相图估计三种变体的密度大小，并按次序排列出来。

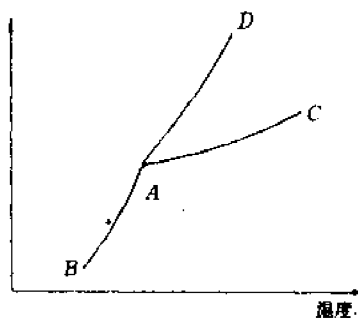


图 1-2-85

8. PbO-MoO$_3$ 相图中 Pb$_2$MoO$_5$ 化合物的位置在物质的量分数表示的相图中是在 $x_{PbO}=66.6\%$ 的位置上，若是以质量分数表示的相图，w_{PbO}应是百分之几?

9. 在区域提纯时，第二遍重复时，为什么能使杂质更加向一端集中? 利用分凝原理说出道理。

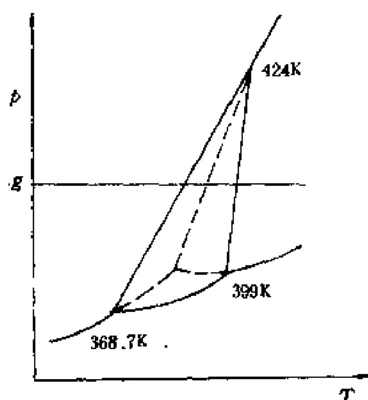


图 1-2-86 硫体系状态图

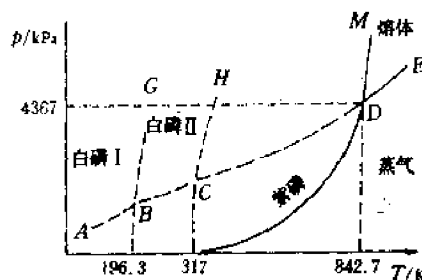


图 1-2-87

10. 设有一个仅具低共熔点的二元体系相图。低共熔点 E 是固相线上的一个点，不仅它代表着自由度 f=0，任何组成的混合物，加热或冷却至固相线温度时都要停顿(即在冷却曲线上出现平台)。说明固相线上任何点都代表自由度为零。那么，低共熔点和固相线上其它点所代表的性质有何区别?

11. 对图 1-2-22 中的泰曼三角形进行解释，为什么一致熔化合物处时间为零，而不一致熔化合物处时间最长?

12. 分析图 1-2-41 中 M 点的冷却结晶过程。

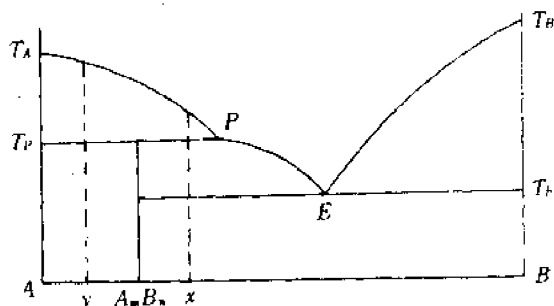


图 1-2-88

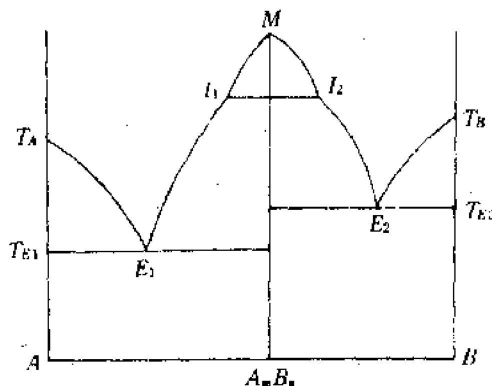


图 1-2-89

13. 有一个异成分熔融化合物存在的二元相图，当加热组成相当于 x 和 y 的二个混合物(见图 1-2-88)到各不同温度时，所发生的相反应是怎么样的? 处于平衡的各相的含量为若干?

(1)体系温度刚到 T_E 时?

(2)体系温度即将高于 T_E 时?

(3)体系温度到 T_P 时?

(4)体系温度即将高于 T_P 时?

14. 图 1-2-89 是一个二元相图。请画出 9 个不同组成体系的加热曲线。但其中三个组成必须是组分 A、B 及化合物 A_mB_n。并在相图中画出泰曼三角形。

15. 图 1-2-90 为两个具有异成分熔融化合物的二元相图。试讨论它们的区别,并将相图中的各相区标志明确。

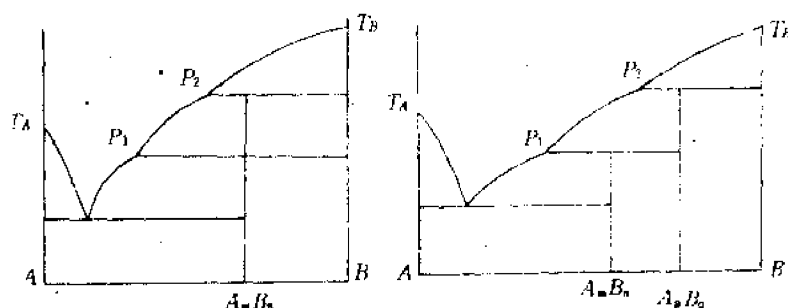


图 1-2-90

16. 铸造 1kg 含有 Si 的质量分数为 10%的铝合金,根据 Al-Si 相图(图 1-2-91)

(1)在冷却过程中第一个固相出现的温度是多少?

(2)第一个固相刚出现时的组成?

(3)在什么温度下合金完全固化?

(4)在显微结构中将发现多少低共熔前的相?

(5)在 849K 时 Si 是怎样分配到这显微结构中去的?

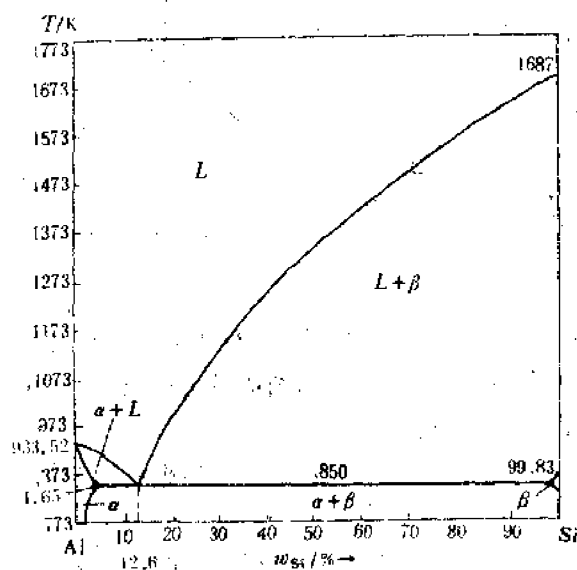


图 1-2-91 Al-Si 相图

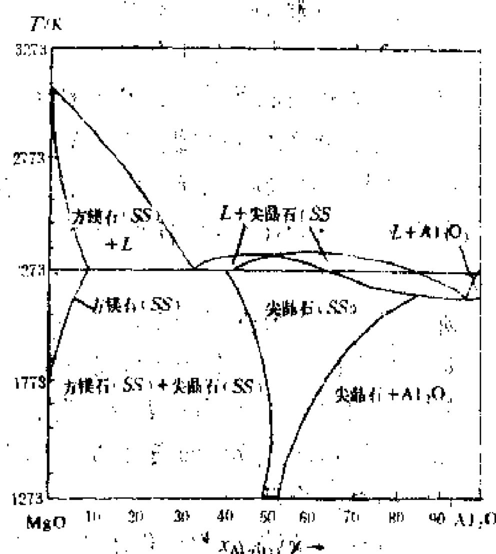


图 1-2-92

17. 图 1-2-92 为 MgO-Al_2O_3 二元相图。设有一配料为 $x_{Al_2O_3}=20\%$,$x_{MgO}=80\%$,完全熔化后缓慢冷却,请分析:

(1)第一个固相出现的温度是多少?

(2)第一个固相刚出现时的组成?

(3)在什么温度下完全固化？

(4)估算一下显微结构中低共熔前析出相的物质的量分数；

(5)最终产物中含有哪几个相各占百分之几？哪一相粗粒多？

18. 局部稳定的氧化锆，是含有 w_{CaO} 为 4%，这个产品中具有单斜相和立方相(这立方相是完全稳定的氧化锆的基础)，估算一下这个产品在室温下，每一相的物质的量分数(参考图 1-2-61(a)，并假设在 773K 以下没有什么变化)。

第三节　三元系统相图

一、相律及组成表示法

(一)相律

在压力恒定的条件下，三元体系的相律应是：

$$f = C - P + 1$$

当系统只存在一相时，具有最大自由度

$$f_{max} = C - P + 1 = 3 - 1 + 1 = 3$$

在 $f=0$ 时，体系具有最多的平衡相。

$$0 = 3 - P + 1; P = 4$$

说明，当 $f=0$ 时，有四相共存。

最大自由度 $f_{max}=3$ 是指两个独立的浓度变量和一个温度变量。这显然需要做成一个三维空间的相图才能够表示，一般用正三棱柱(见图 1-2-93)。正三角形三顶点表示三个纯组分而纵坐标表示温度，三角形中表示了各种配比的混合物，由于 $A+B+C$ 为一恒定值，所以三者中只有两个是独立变化的。

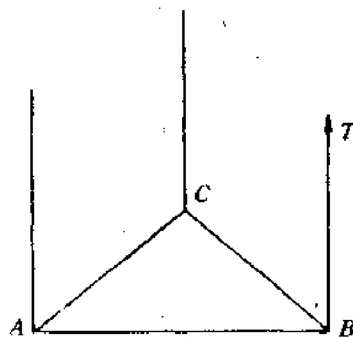


图 1-2-93

(二)组成表示方法及几个规则

在正三棱柱的底部的正三角形称为浓度三角形。三顶点表示三个纯组分 A、B、C 的组成，三条边表示三个二元系统 A-B、B-C、C-A 的组成；在三角形内的任意一点都表示含有 A、B 和 C 三个组分的三元体系，但各点中所含组分 A、B、C 的比例不等。

那么已知三角形内任一点，如何求得 A、B、C 各自的百分含量呢？若组成用百分数表示，则将等边三角形的每一边分为 100 份，(见图 1-2-94(a))，任一点 M 的组成可由三角形各边的截线来确定。图中表明 M 点所表示的混合物中 A、B、C 含量分别为 60%、30%、10%实际上可简化成图 1-2-94(b)的方法，即通过 M 点作平行于三角形两条边的直线，然后根据它们在第三边上所得的截线来表示。

相反过程，即已知配料比例求 M 点的位置并不困难，读者稍加思索即可掌握，此处不再详述。

下面介绍一下三个规则：

(1)等含量规则

平行于三角形一边的直线，线上任一组成点所含对面顶点组分的含量不变，如图 1-2-95(a)中 MN 线上任一点所含的 C 组分是相同的。

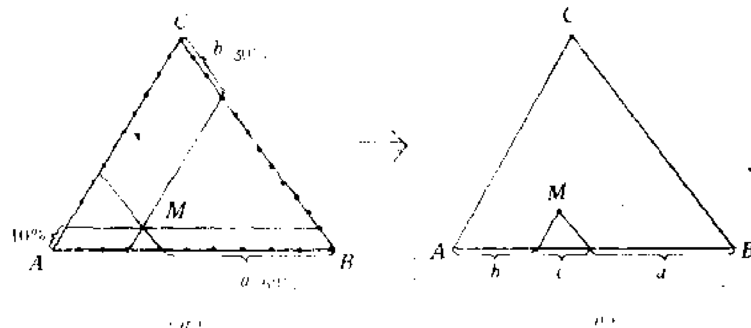


图 1-2-94

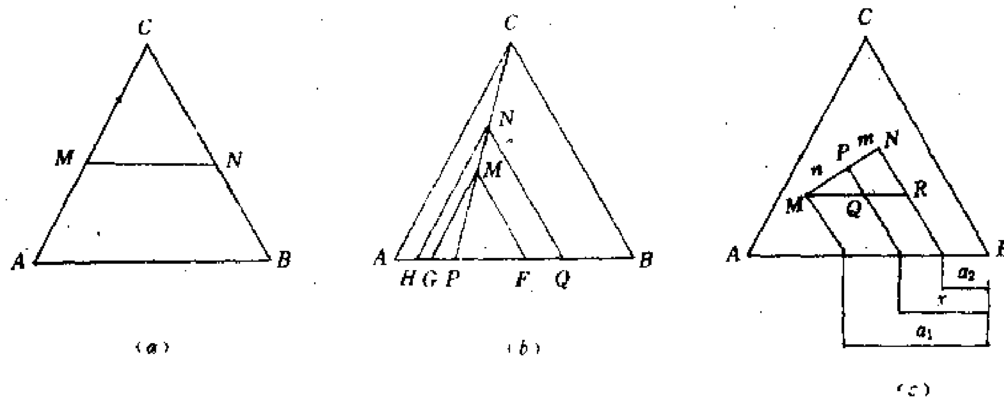


图 1-2-95

(2)恒比例规则

三角形一顶点和其对边任意点的连线，线上任一组成点中，其余两组分含量的比例不变。如图 1-2-95(b)中，M、N 为 CP 线上的任意二点，在这两个点所代表的混合物中，所含 A、B 的比例相同。从图中看，根据相似三角形有：

$$\frac{AG}{AH}=\frac{MC}{NC}=\frac{FB}{QB};\text{即}\frac{AG}{FB}=\frac{AH}{QB}$$

而 AG 表示 M 点中 B 的含量；

AH 表示 N 点中 B 的含量；

FB 表示 M 点中 A 的含量；

QB 表示 N 点中 A 的含量。

(3)杠杆规则

二元系统相图中的杆杠规则在三元系统相图中同样适用。用语言表达就是：设有两个三元混合物(或相)的组成为 M 和 N。其质量分别为 m 和 n。混合后的新的混合物之组成点 P，一定落在 MN 连线上，且有$\frac{MP}{PN}=\frac{n}{m}$(见图 1-2-95(c))。兹证明如下：

在混合物 M 中含有 A 组分百分含量是 a_1；

在混合物 N 中含有 A 组分百分含量是 a_2；

在混合物 P 中含有 A 组分百分含量是 x；

由于混合前后 A 的总量不改变，所以：

$$ma_1 + na_2 = x(m+n)$$

稍加整理可得：

$$\frac{n}{m} = \frac{a_1 - x}{x - a_2}$$

但 $a_1 - x = MQ$；$x - a_2 = QR$。

所以 $\frac{n}{m} = \frac{MQ}{QR}$；根据相似三角形又有

$$\frac{MQ}{QR} = \frac{MP}{PN}$$

因此得到 $\frac{MP}{PN} = \frac{n}{m}$。

二、在固相中完全不互溶的三元相图基本类型

（一）具有一个低共熔点不生成化合物的三元相图

（1）相图的构成

图 1-2-96 是这类相图的立体图。它是一个正三棱柱，三个侧面代表了三个具有低共熔点的简单二元相图。一个二元混合物，当加入第三种物质后熔点还要继续降低。因此从三个纯组分的熔点及相应的二元液相线出发，形成了向下倾斜的三个液相面。这三个液相面相汇的一点 E 为三元低共熔点。这点的温度比三个二元低共熔点的温度都低。通过 E 点作一个与底面平行的平面，称为固相面。下面分别讨论一下图中点、线、面、区域所代表的含意，自由度和平衡相的数目，以及等温截面和多温截面。

①面：只要不形成连续固溶体，在二元相图中，每个组分和化合物都有自己的液相线。同样，在三元相图中，每个组分和化合物都有自己的液相线。同样，在三元相图中，每个组分和化合物都有自己的液相面。在图 1-2-96 的相图中，由于没有化合物形成，所以只有三个液相面。这些液相面所代表的含意和二元相图中的液相线类似。如 A 的液相面，表示 A 固相在熔融的液相中最大饱和温度-组成点的轨迹。这就是说，某一组成的混合物熔融后再降温，当和液相面相遇时，就会有 A 固相饱和析晶出来。显然在面上所进行的过程是二相平衡的过程即液相和相应的固相。若不考虑浓度的限制，按照相律，在三元体系中二相共存时自由度为 2。

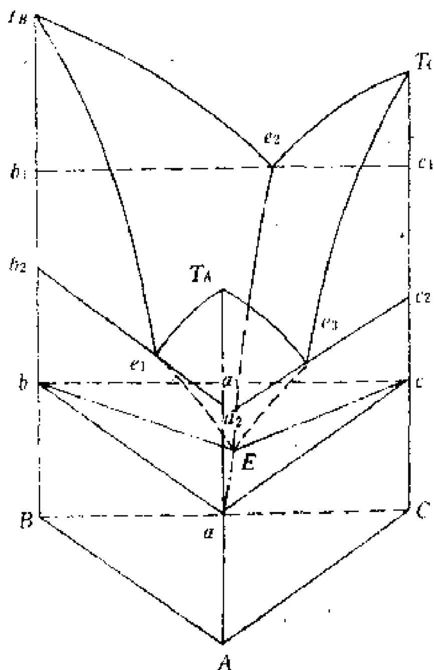


图 1-2-96

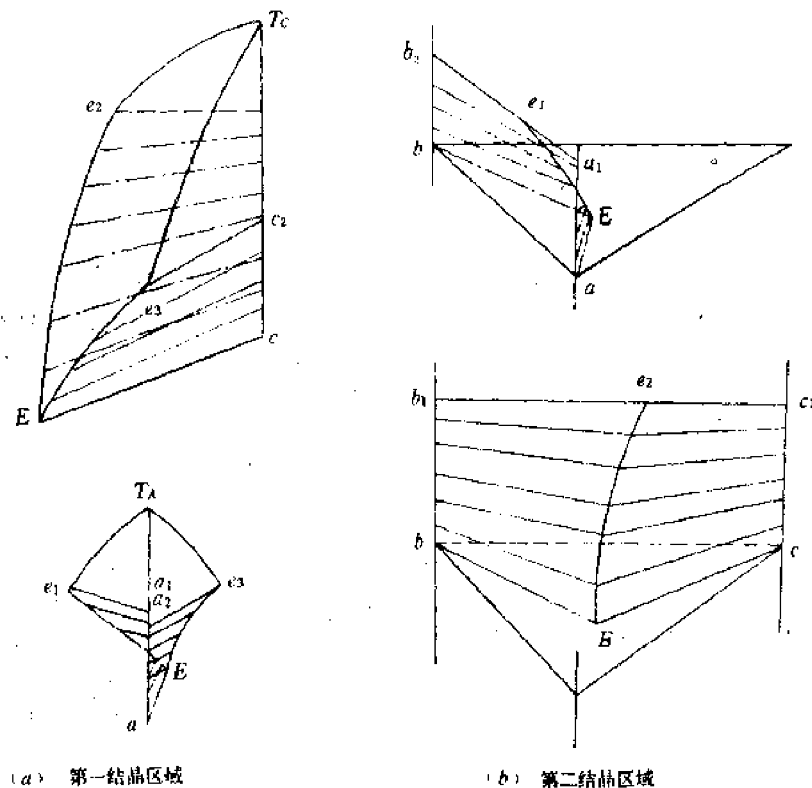
在这个立体相图中，除了三个液相面外，还有一个固相面。由于这面是通过最低共熔点 E 的平行底面的面，所以任何三元混合物的熔体冷却析晶到此温度时，析晶都将结束。在固相面以下全部是固相。

②线：三个液相面交得三条曲线(e_1E,e_2E,e_3E)称为界线。当三元熔体冷却碰到界线时，将同时对两种固相饱和。从熔体中要析晶出两种固相(例如 e_1E 线就是析晶出 A、B 两种固相)，因此，界线上的点表示同时与两种晶相处于平衡的三元液体的状态点。在界线上进行的过程是三相平衡共存的过程，所以自由度为 1。

③点：三个液相面相汇于一点 E，为三元低共熔点。显然处于这个温度和组成的液相将同时对 A、B、C 三个固相饱和。由于要同时析出三个固相，所以系统处于四相平衡(即 L、A、B、C)，按照相律自由度 $f=0$。

④区域

在液相面以上的区域为液相区，在固相面以下的区域为固相区，在液相面和固相面之间存在着二种区域：第一结晶区和第二结晶区。其中第一结晶区有三个、第二结晶区也有三个。第二结晶区域由"直纹曲面"围成，见图 1-2-97(b)。当总组成的状态点落到该区域时，体系的液相组成必在界线上，体系处于三相平衡。



(a) 第一结晶区域　　(b) 第二结晶区域

图 1-2-97

第一结晶区域在液相面和"直纹曲面"之间，图 1-2-97(a)画出了其中二个(A 和 C)的形状。当总组成的状态点落在该区域中时，液相组成必在液相面上，故称为第一次结晶的区域，体系处于二相平衡。

⑤等温截面与投影图

在图 1-2-98(a)中我们过 t_1,t_2 两个温度，作两个平行于底面的平面，这些平面和液相面相交，可得到一些等温线如 1—2,3—4,5—6,6—7。每一个温度都可以得到一个等温截面图如图 1-2-98(b)所示。如果把许多截得的等温线以及界线、低共熔点都投在一个三角形上，界线上的

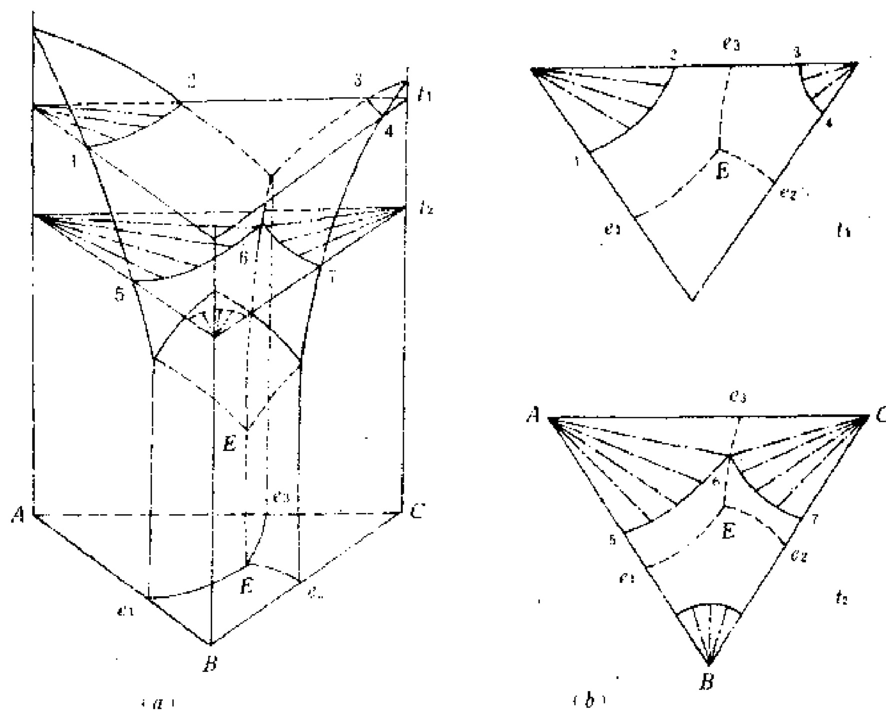


图 1-2-98

温度下降方向用箭头表示，这样就可得到反映立体图液相面范围、低共熔点位置及温度变化的投影图，如图 1-2-99 所示。这种投影图就是在一般相图手册中常碰到的图，它使用起来要比立体图方便、但为了对三元相图有一个比较深刻的认识，搞清立体图的结构是有必要的。

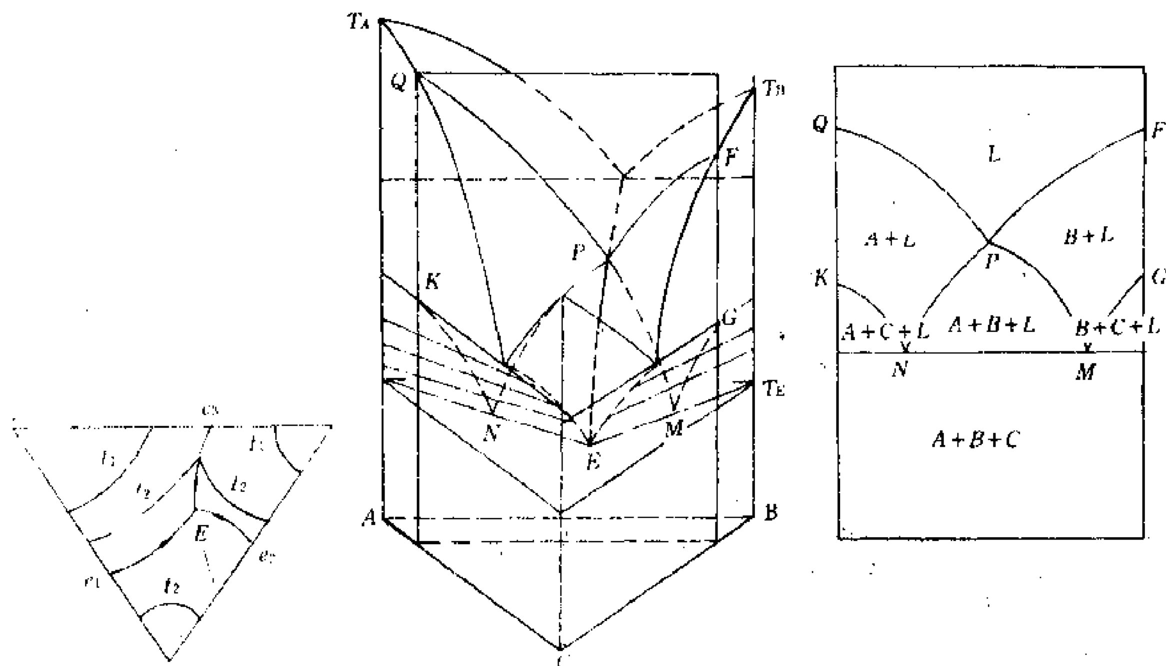


图 1-2-99　　　　图 1-2-100　多温截面

⑥多温截面

多温截面是垂直于底面三角形的平面与立体图所截得的面，如图 1-2-100 所示。这种图可

以帮助加深对三元相图立体结构的理解。从而也就加深了对析晶过程所发生的相变有进一步的理解。在图 1-2-100 中:QP 是平面与 A 的液相面之交线;FP 是平面与 B 的液相面之交线;NP 是平面与 $A+B+L$ 的直纹曲面之交线;MP 是平面与 $A+B+L$ 的直纹曲面之交线;KN 是平面与 $A+C+L$ 的直纹曲面之交线;GM 是平面与 $B+C+L$ 的直纹曲面之交线。

(2)析晶过程分析(见图 1-2-101)

设三元混合物 n 从熔融状态开始冷却,当温度降至 D 点时,碰到 A 晶体的液相面。说明组成为 n 的液相在此温度时首先对 A 晶体饱和,所以首先是析出晶体 A。由于仅仅析出晶体 A,所以继续降温的过程中液相组成的变化应满足 B 与 C 的比例保持不变。为了保证这一点,按照恒比例规则,过 A 的温度轴和 n 点作一平面,这平面与液相面的交线 PQ 才是液相组成、温度进一步变化的路线。液相组成到达 Q 点以前,总组成线在第一结晶区域内,固相组成没有变化,仅有温度变化,即从 M 降至 G。

当液相组成到达 Q 点后,液相将同时对 A、C 两晶体饱和,固相组成中开始有 C 晶体出现,总组成线进入第二结晶区域。进一步降温,液相组成由 Q 变化至 E,固相组成由 G 沿 AC 平面变化至 K(注意 GK 线不一定是直线,很可能是曲线,这取决于 QE 界线的曲率情况)。

当液相组成达到 E 点时,同时析出 A、B、C 三种晶体。所以固相组成进入固相面的三角形中,总组成线碰到固相面。在整个低共熔体凝固过程中液相组成不变($\because f=0$),但固、液二者的数量关系在变化。随着冷凝的继续,液相逐渐干涸,而固相组成逐渐由 K 变化至 P',即回到原始配料点的位置。

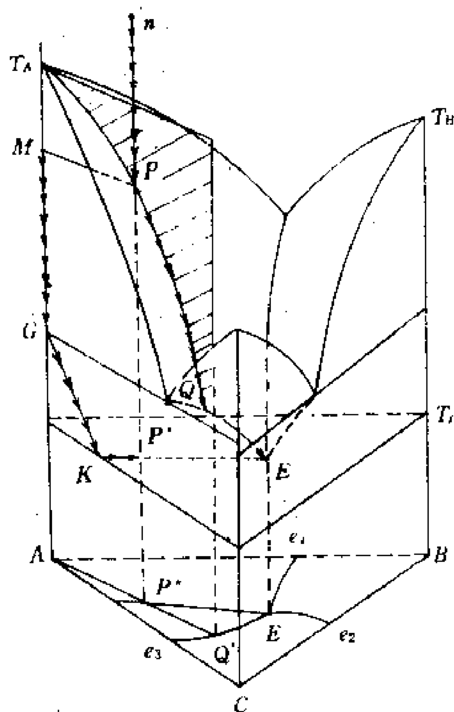


图 1-2-101

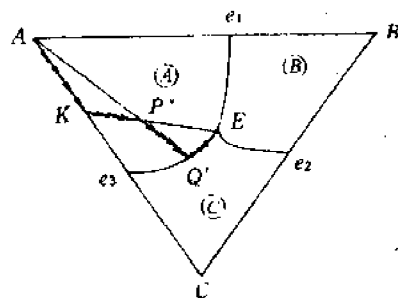


图 1-2-102

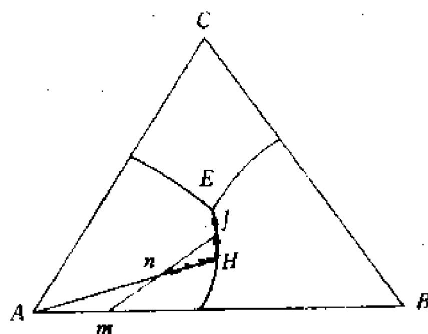
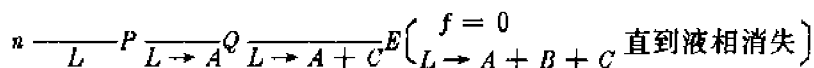


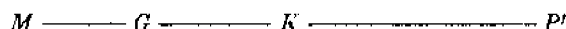
图 1-2-103

上述整个过程可以表示成如下形式:

液相路程

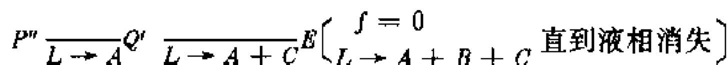


固相路程

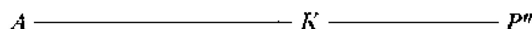


为了简便起见常常直接在投影图上进行析晶过程的分析。例如图 1-2-101 中的析晶过程在投影图上就成为如下形式(见图 1-2-102 及相应表达式)：

液相路程



固相路程



(3)各相相对含量的计算

利用相图，不仅可以计算出最后产物中 A、B、C 含量，而且也可计算析晶过程中某一时刻的液相和固相的比例以及累积的固相中 A、B、C 之间的比例。

图 1-2-103 中原始组成点 n。当液相路程到达 J 的时刻，体系中固相量与液相量之比为

$$\frac{\text{固相量}}{\text{液相量}}=\frac{nJ}{mn}$$

在固相量中 A 与 B 的比例为：$\frac{x_A}{x_B}=\frac{Bm}{Am}$；

若采用"更迭法"则可一下子得出液相 A、B 之间的比例关系，此方法如图 1-2-104 所示。图中：$AE/\!/nf_3$；$BE/\!/nf_4$；$AJ/\!/nf_1$；$BJ/\!/nf_2$；$AC/\!/nf_5$；$BC/\!/nf_6$。

在 H、J、E 各点处各相相对含量的比例如下：

	A	B	C	液相 L
H	$\frac{nH}{AH}$	微量	—	$\frac{An}{AH}$
J	$\frac{f_2B}{AB}$	$\frac{f_1A}{AB}$	—	$\frac{f_1f_2}{AB}$
刚到 E 时	$\frac{f_4B}{AB}$	$\frac{f_3A}{AB}$	微量	$\frac{f_3f_4}{AB}$
在 E 点结束时	$\frac{f_6B}{AB}$	$\frac{f_5A}{AB}$	$\frac{f_5f_6}{AB}$	—

(二)生成一个同成分熔融的二元化合物的三元相图

(1)相图的构成

这类相图的立体图的三个侧面是由一个具有一致熔化物的二元相图和两个形成低共熔点的简单二元相图组成(见图 1-2-105)。立体图可以想象成是由两个第(一)类相图合并而成。和第(一)类相图比较，该相图多了一个低共熔点，另外还出现了一个鞍心点 t。为什么把 t 叫做鞍心点呢？主要是因为从立体图看，此点附近的液相面像一个马鞍形，而 t 点正好在 CD 温度的最低点，在 E_1E_2 的最高点上(见图 1-2-106)，故称为鞍心点。

在图 1-2-106 中 CD 称为连结线，E_1E_2 称为相区之间的分界线。关于连结线与之相当的分

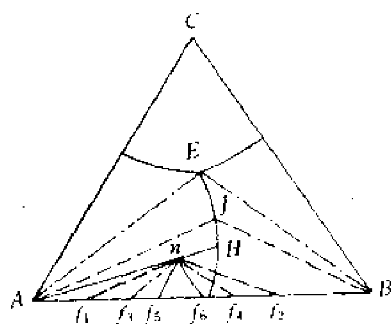


图 1-2-104

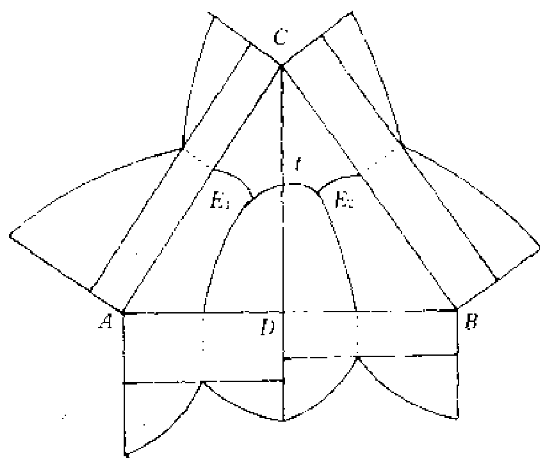
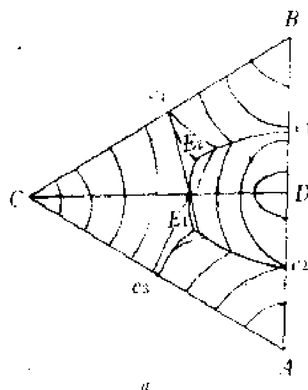


图 1-2-105



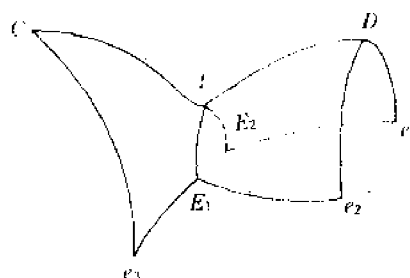


图 1-2-106 鞍心点示意图

界线的关系有一个所谓连结线规则或称范-雷恩规则：在三元系统中两个晶相初晶区相交的界线（或其延长线）如果和这两个晶相的组成点的连结线（或其延长线）相交，则交点为界线上温度的最高点。

在图 1-2-106 中连结线 CD 与之对应的分界线 E_1E_2 相交，其交点 t 为界线上温度最高点。

（2）析晶过程

图 1-2-107 中示出了 m 点的析晶路线，整个过程表达如下：

液相路程：

$$m \xrightarrow[L \to D]{} K \xrightarrow[L \to B + D]{} E_2 \begin{cases} f = 0 \\ L \to B + D + C \end{cases}$$

固相路程：

$$D \text{————————} G \text{————} m$$

从这个析晶过程的分析，我们应注意到以下二点：

①当原始配料点在副三角形 DCB 中时，则析晶结束点必在Ⓒ Ⓓ Ⓑ三个相区的交点 E_2 结束，这个对应关系应该牢记。

②当原始配料点落在 D 的初晶区时，则第一析晶出来的必是 D 晶体。

（三）生成一个同成分熔融的三元化合物的三元相图

如图 1-2-108 所示，在三元系统相图中有一个一致熔融的三元化合物 S，其组成点落在自

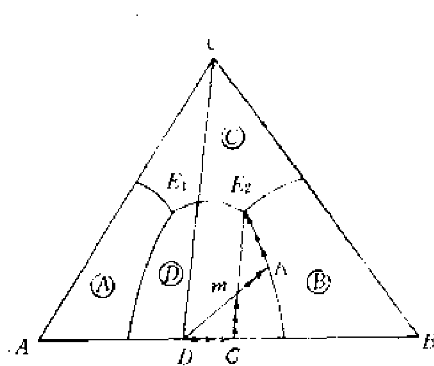


图 1-2-107

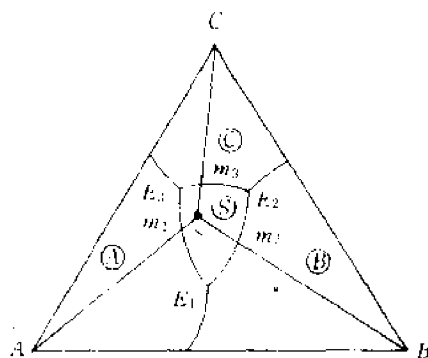


图 1-2-108

已初晶区Ⓢ内；S 点是三元化合物液相面的最高点。

我们连结 AS、CS、BS 之后就将整个相图划分成三个副三角形，每个副三角形都可以看成一个最简单的三元相图。从图中看到有三个对应的无变量点 E_1、E_2、E_3(均为低共熔点)和三个鞍心点 m_1、m_2、m_3。

(四)生成一个异成分熔融的二元化合物的三元相图

(1)相图的构成

图 1-2-109 是这类相图的立体图，为了使图清楚，把固相面和转熔面略去。从图中看出正三棱柱的三个侧面是由二个具有低共熔点的简单二元相图和一个具有不一致熔化合物的二元相图组成。一个重要的特点是二元化合物的组成位置并不在其本身的液相面 $GPEe_2$ 的范围内，而是为 B 的液相面 TBe_1PG 所掩盖。这是和二元相图中不一致熔化合物 S 为 B 的液相线所掩盖对应的。

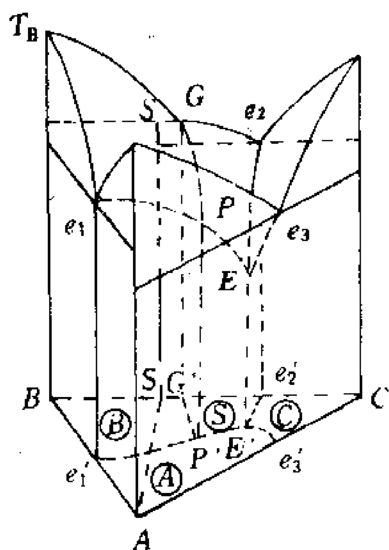


图 1-2-109

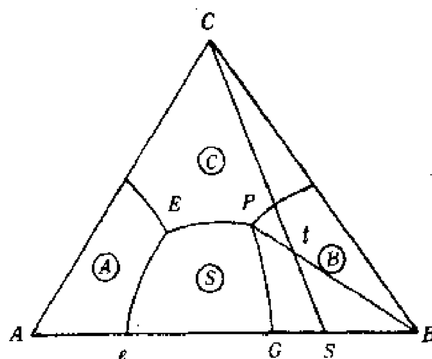


图 1-2-110

从投影图看该相图总共有四个相区(这是由四个液相面投影所得)、五条界线和两个三元无变量点。

(2)重心位置和交叉位置

从图 1-2-110 可以看到 P、E 二点虽同是三元无变量点，但有着很大的区别。E 点是ⓈⒸⒶ三相区之交点，其位置处于这三个晶相的组成点所围成的副三角形中。而 P 点是ⓈⒸⒷ三相区

的交点，其位置是处于这三个晶相的组成点所围成的副三角形之外。之所以有这种位置的差别，是因为在析晶过程中存在着差别。现已明确，重心位置对应的过程是共熔过程。例如在 E 点，若是加热，到 E 点温度就有 A、S、C 三晶相同时共熔成组成为 E 的液相，若是冷却，则是 A、S、C 三晶相同时从组成为 E 的液相中析出，写成式子就是 $L\rightarrow A+S+C$，液相所消耗的量是 A、S、C 三者量之和，液相组成的位置必是 A、S、C 三者围成的三角形的重心位置上（这用杠杆规则很容易证明），所以我们把 E 点所处的位置称为重心位置，而在 E 点进行的过程为共熔过程。

当无变量所处的位置是对应副三角形之外时有两种情况。图 1-2-110 中 P 点是属于交叉位置。在这点上进行的过程若用式子表示是：

$$L_P + B \xrightleftharpoons{\text{冷却}} S + C$$

为什么会有这个等式呢？按杠杆规则有处在 P 位置的液相量 L_P 加上 B 的量，其重心位置是 t 所处的位置，t 的量为二者之和。同样 C 和 S 二者的重心位置也是 t 所处的位置，t 的量也必等于 $C+S$，所以有 $L_P+B=S+C$。上式表明在冷却时 B 组分将熔回到液相之中，析出 S 和 C 两种晶相，这个过程叫转熔过程。所以说交叉位置对应的过程是转熔过程。

(3)在界线上的转熔和切线法则

前面几种类型的相图中，我们所碰到的界线都属于共熔线。也就是说液相组成在界线上进行变化时，同时从液相中析出两种晶相。在图 1-2-110 的相图中 PG 线是另一种界线——转熔线。

转熔线应如何理解，它和共熔线本质的区别是什么？关键是要先搞清瞬时组成的概念。

在图 1-2-111 的相图中，配料点 M 的析晶过程其液相路程是 $M—Q—N—E$。显然液相组成从 Q 变化到 E 时，液相中的 A、B 比例并不是恒定的。这说明沿途中从液相中析出的 A、B 量并不是恒比例的。也就是说每一瞬时从液相中析出的 A、B 之比例是不同的。如何确定这瞬时的固相组成呢？通过作界线的切线可以确定。比如在 N 点时析出的瞬时组成是 G，而 GN 线是过 N 点作的一条切线。为什么切线在相应组成连线上的交点就是代表了瞬时组成呢？可以这样来理解：我们已理解 P 点是液相路程到达 N 点时固相的累积组成。若原始配料点是 Q，则液相路程到达 N 点时固相的累积组成是 F。如果原始配料点无限逼近，显然原始配料点愈接近 N 点，其累积组成愈接近瞬时组成（因为累积的时间愈短），当原始配料点的位置就是 N 点时，累积组成就是瞬时组成，而 NG 线就是界线的切线。既然界线的切线与对应组成点的连线的交点代表当时析出的瞬时固相组成，显然当切线在对应的两固相组成点之间穿过时，该界线上进行的必是共熔过程。若在固相组成关连线以外穿过时，则必不是共熔，而是转熔过程。

下边我们要进一步证明，若切线与界线相应两晶相组成点连线的延长线相交，则必是远离交点的那个晶相被转熔。图 1-2-112 中有一 PQ 界线，对应的晶相组成点之连线是 AD。我们在 PQ 界线上作切线，出现了三种情况：从 PH 段作切线都交在 AD 延长线的左边；在 HM 段作切线都交在 AD 中间；在 MQ 段作切线都交在 AD 延长线的右边。交在 AD 中间的是共熔过程，我们不再讨论。着重讨论 QM 和 HP 二段上的情况。

当液相组成从 L_1 变化到 L_2 时，从交叉位置可以得到 $L_1+A=L_2+D$；也就是：$L_1-L_2+A=D$。由于 L_1-L_2 表示在降温过程中从 L_1 到 L_2 这一小间隔内所消耗的液相，所以可写成：

$$L + A = D$$

在 HP 段当液相组成从 L_5 变化到 L_6，从交叉位置可得到：

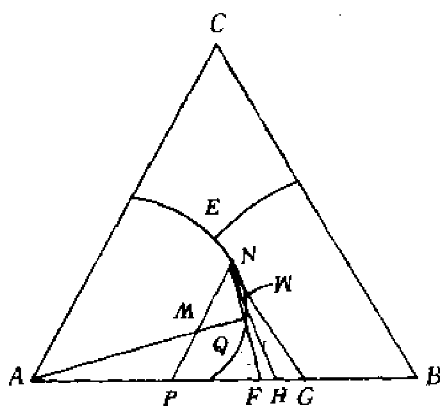


图 1-2-111

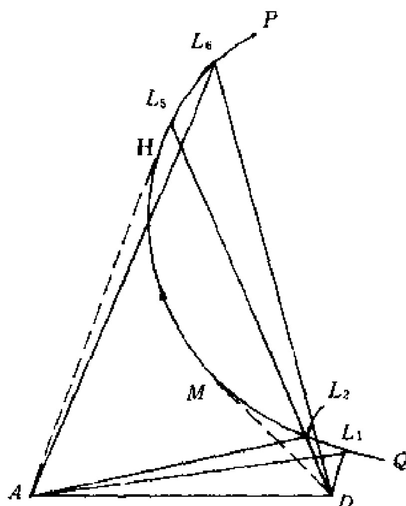


图 1-2-112

$$L_5 + D = L_6 + A;$$

$$L_5 - L_6 + D = A$$

而 $L_5 - L_6$ 表示在降温过程中从 L_5 到 L_6 这一小间隔内所消耗的液相，所以可写成：

$$L + D = A$$

以上可以看出，当切线和 AD 延长线左边相交时，被转熔的是远离交点的 D 晶相；当切线和 AD 延长线右边相交时，被转熔的是远离交点的 A 晶相。

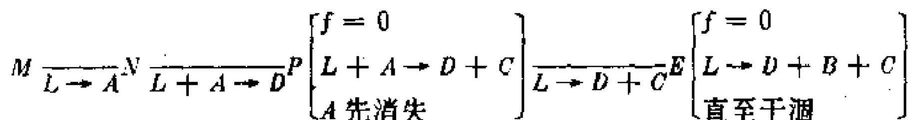
综上所述，我们可以归纳出判断界线性质的切线规则："作界线上任意一点的切线，若切线与界线相应的两晶相组成点连线的延长线相交，则冷却时在该点上进行的是转熔过程，并且是远离交点的那个晶相被转熔。若交点在两组成点连线之间，则进行的是低共熔过程。"

(4)几种典型的析晶过程

①分析图 1-2-113 中 M 点的析晶过程

首先，M 点在 A 的初晶区，第一次析出的晶体必定是 A 晶体。另外，M 点在 DBC 的副三角形中，所以析晶的终结点必在 E 点。全部析晶过程由式子表示：

液相路程



$$M \xrightarrow[L \to A]{} N \xrightarrow[L + A \to D]{} P \begin{bmatrix} f = 0 \\ L + A \to D + C \\ A\text{先消失} \end{bmatrix} \xrightarrow[L \to D + C]{} E \begin{bmatrix} f = 0 \\ L \to D + B + C \\ \text{直至干涸} \end{bmatrix}$$

固相路程



$$A \text{———} Q \text{———} G \text{———} H \text{———} M$$

有两处我们用文字稍加说明：第一，从 N 到 P 的过程中进行的是转熔反应，这从 $L+A \to D$ 可以看出。至于为什么转熔 A，这是用切线法则判断的结果。第二，在 P 点进行的是转熔过程，由于无变量点 P 和与之对应的副三角形 ADC 的构成了交叉位置，所以反应式为 $L+A \to D+C$。那么为什么转熔的结果是 A 先消失呢？从图中看，在 P 点转熔的过程中固相组成从 Q 变化到 G，因此在转熔结束时固相量和液相量之比为：

$$\frac{\text{固相量}}{\text{液相量}} = \frac{PM}{GM}$$

这说明液相并没有消耗尽，但固相组成点 G 在 DC 连线上说明转熔结束时 A 晶相已消耗完毕。所以说转熔的结果是 A 先消失。

②分析图 1-2-114 中 1 点的析晶过程

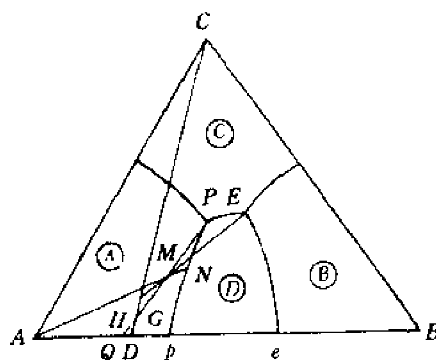


图 1-2-113

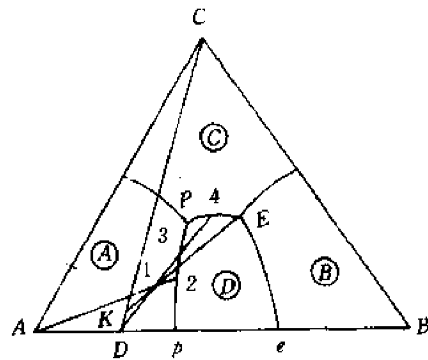


图 1-2-114

此点的位置和图 1-2-113 中 M 点的位置虽都是在 A 的初晶区，DBC 的副三角形中，但析晶过程却有差别。现在把 1 点的析晶过程用式子表示出：

液相路程

$$1\ \overline{L-A}^{2}\ \overline{L+A\rightarrow D}^{3}\ \overline{L-D}^{4}\ \overline{L\rightarrow C+D}^{E}\begin{pmatrix}f=0\\L\rightarrow D+C+B\end{pmatrix}$$

固相路程

$$A \text{———} D \text{———} D \text{———} K \text{———} 1$$

和 M 点析晶过程的区别是 1 点的液相路程没有经过转熔点 P。这是由于液相路程到达 3 点时，A 晶相已转熔完毕，此时体系中只剩下液相 L 和晶相 D。按照相律，自由度恢复到 2，液相路线直接穿过 D 的相区到达 4 点。

图 1-2-113 中的 M 点和图 1-2-114 中的 1 点在位置上究竟有何区别呢？仔细观察发现 M 点在 PD 连线之上，1 点则在 PD 连线之下。只要是原始配料点落在 ΔDPp 的范围内，其析晶过程中液相路程都会发生穿相区的现象。

（五）生成一个异成分熔融的三元化合物相图

（1）有两个交叉位置的情况

图 1-2-115 是这类相图的立体图。图中为了便于观察略去 AB 面上的二元相图（也是一个具有低共熔点的简单二元相图）以及固相面和两个转熔面。从图中可以看出，周围三个二元相图都是具有一个低共熔点的简单二元相图。三元化合物 S 在 T_s 温度下分解。它的组成所处的位置是被 C 的液相面所掩盖。所以在投影图上三元化合物 S 在其本身的液相面投影的相区之外，CS 延长之后交 P_1P_2 界线于 n 点。显然这点是界线上的温度最高点。考虑到 nP_1 和 nP_2 均是转熔界线，故用双箭头表示以便和共熔线区别。从图中还可以看到 P_1 点和副三角形 ASC 构成交叉位置，P_2 点和副三角形 BSC 构成交叉位置。

下面分析几个典型的析晶过程：

①分析图 1-2-116 中 1 点之析晶过程

液相路程

$$1\ \overline{L\rightarrow A}^{2}\ \overline{L+A\rightarrow S}^{3}\ \overline{L\rightarrow S}^{4}\ \overline{L\rightarrow S+C}^{E}\begin{pmatrix}f=0\\L\rightarrow S+B+C\end{pmatrix}$$

固相路程

$$A \text{———} S \text{———} S \text{———} K \text{———} 1$$

有两点需稍加说明，第一，1 点位于副三角形 SBC 之中，故析晶结束点必在相应的无变量点 E。

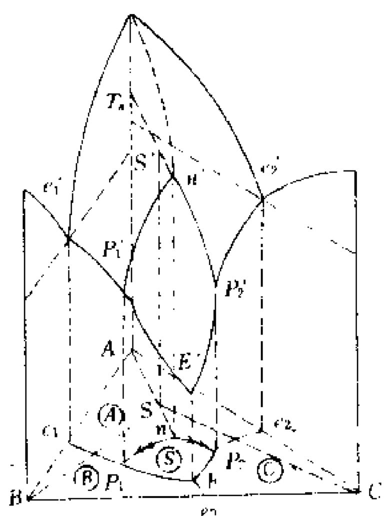


图 1-2-115

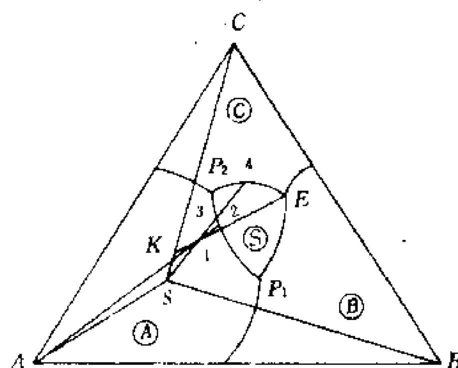
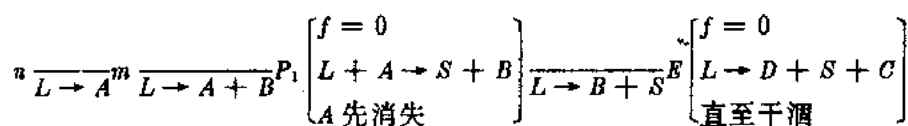


图 1-2-116

第二，当液相路程到达 3 时，固相组成是在 S，说明 A 晶相正好转熔完，体系中只剩下液相和 S 晶相。故液相路程穿过相区直达 P_2E 界线的 4 点。

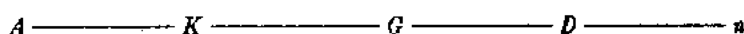
②分析图 1-2-117 中 n 点的析晶过程

液相路程：



$$n \xrightarrow{L\to A} m \xrightarrow{L\to A+B} P_1\begin{bmatrix} f=0 \\ L+A\to S+B \\ A\text{先消失} \end{bmatrix} \xrightarrow{L\to B+S} E\begin{bmatrix} f=0 \\ L\to D+S+C \\ \text{直至干涸} \end{bmatrix}$$

固相路程：



$$A \longrightarrow K \longrightarrow G \longrightarrow D \longrightarrow n$$

这里对 P_1 点转熔过程中为什么 A 先消失稍加说明：当液相路程刚达 P_1 点时，固相组成为 K；在 P_1 在转熔的过程中液相和 A 晶相都在消耗。固相组成由 K 向 G 变化，当到达 G 点时，体系中固相和液相的比例为：

$$\frac{\text{固相量}}{\text{液相量}}=\frac{P_1n}{nG}$$

说明液相还存在，但固相组成在 G 点本身就说明 A 晶相已消失，在固相中只有 S 和 B 二种晶相。因为 G 点在 S、B 的连线上。

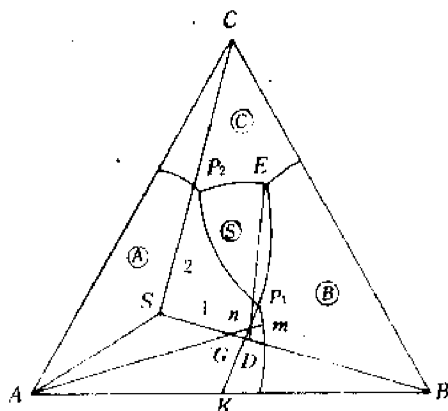


图 1-2-117

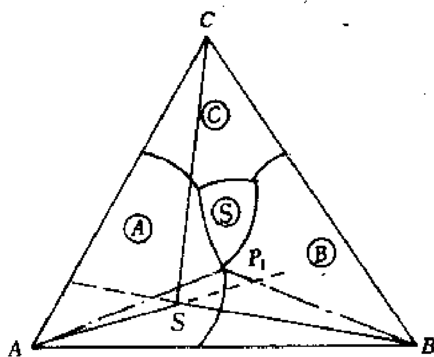


图 1-2-118

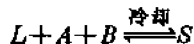
(2)具有一个共轭位置的情况。

图 1-2-118 中无变量点 P 位于三角形 ASB 的顶部，即 AS 和 BS 延长线之间，所以构不成交叉位置。在这样的无变量点上进行的是什么样的反应过程呢？我们只要连上 PA 和 PB 就可以看出 S 处于三角形 APB 之中，是属于重心位置故可以有：



$$S \rightleftharpoons A + L_P + B$$

也就是：



$$L + A + B \xrightleftharpoons{\text{冷却}} S$$

式中 L_P 就是组成为 P 的液相，为方便常把下标 P 略去。此式表明在 P 点进行的是双转熔过程，即 A 和 B 熔回到液相中，而 S 晶相析出。我们把这种具有双转熔过程的无变量点所处的位置称为共轭位置。如果仔细观察该点周围三条界线上的温度下降方向，可以看到，它和交叉位置不同，共轭位置对应的是双降点，交叉位置对应的是双升点。

下面分析几个典型的析晶过程：

①分析图 1-2-119 中 m 点的析晶过程。

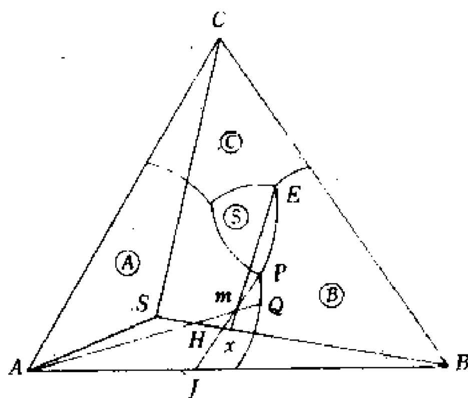


图 1-2-119

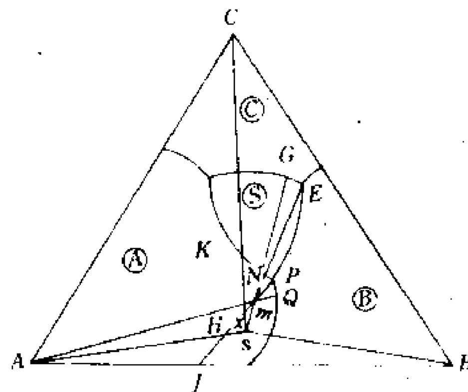
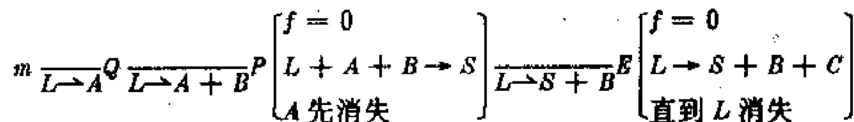


图 1-2-120

液相路程：



$$m \xrightarrow{L \to A} Q \xrightarrow{L \to A + B} P \begin{bmatrix} f = 0 \\ L + A + B \to S \\ A\text{先消失} \end{bmatrix} \xrightarrow{L \to S + B} E \begin{bmatrix} f = 0 \\ L \to S + B + C \\ \text{直到 } L \text{ 消失} \end{bmatrix}$$

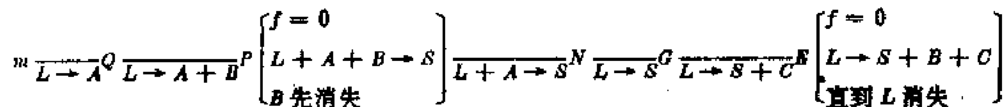
固相路程：



$$A \text{ —— } J \text{ —— } H \text{ —— } x \text{ —— } m$$

②分析图 1-2-120 中 m 点的析晶过程。

液相路程：



$$m \xrightarrow{L \to A} Q \xrightarrow{L \to A + B} P \begin{bmatrix} f = 0 \\ L + A + B \to S \\ B\text{先消失} \end{bmatrix} \xrightarrow{L + A \to S} N \xrightarrow{L \to S} G \xrightarrow{L \to S + C} E \begin{bmatrix} f = 0 \\ L \to S + B + C \\ \text{直到 } L \text{ 消失} \end{bmatrix}$$

固相路程：



$$A \text{ —— } J \text{ —— } H \text{ —— } S \text{ —— } S \text{ —— } x \text{ —— } m$$

这两个析晶过程是有区别的，特别是在 P 点转熔结束后，一个是 A 先消失，一个是 B 先消失。其原因是转熔结束时，固相组成点 H，一个是在 BS 连线上，一个是在 AS 连线上。

(六)具有一个低温下存在、高温下分解的二元化合物的三元相图

(1)相图的构成

图1-2-121示出了这类相图的基本情况。二元化合物 S 由固相反应形成，在未达低共熔温度时已分解为 A 和 B，所以化合物 S 在二元系统中没有自己的液相线。但是当加入第三组分 C 时，熔化温度就要进一步下降，若三元低共熔温度低于 S 的分解温度时，那么在三元系统中就会出现 S 的液相面。这样一个情况，反映到三元相图中就是化合物 S 的组成点在三角形边上，而其初晶区进入到相图内部，不与任何边缘接触。在这样一个相图中，只能划出两个副三角形，对应的是 P 和 E 点。而 R 点对应的是一条直线，说明 R 点有其特殊性。从温度下降方向看是双降点形式，但找不出共轭位置的情况，我们把这种点称为双降点形式的过渡点。它有二个特点：第一，在该点进行的是双转熔过程。第二，因为没有对应的副三角形，因此没有一个配料点能在该点结束。

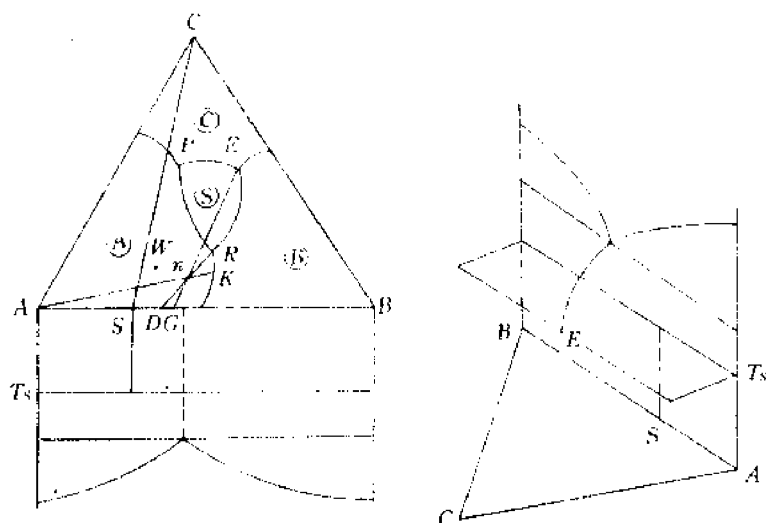
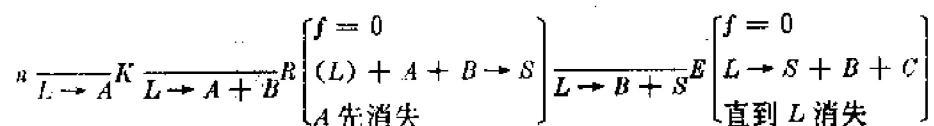


图1-2-121

(2)析晶过程分析

液相路程：



$$n\xrightarrow[L\to A]{}K\xrightarrow[L\to A+B]{}R\begin{bmatrix}f=0\\(L)+A+B\to S\\A\text{先消失}\end{bmatrix}\xrightarrow[L\to B+S]{}E\begin{bmatrix}f=0\\L\to S+B+C\\\text{直到 }L\text{ 消失}\end{bmatrix}$$

固相路程：

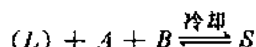


$$A\text{———}D\text{———}D\text{———}G\text{———}n$$

当液相路程到达 R 点时，固相组成在 AD 线上的 D 点，此时：

$$\frac{\text{液相量}}{\text{固相量}}=\frac{nD}{nR};\qquad \frac{x_A}{x_B}=\frac{BD}{AD}$$

在 R 点有四相平衡，即 A、B、S、L 四相。故仍是无变量点，由于是双降点，所以进行双转熔过程：



$$(L)+A+B\xrightarrow{\text{冷却}}S$$

在 D 点的位置上，一看即知，A 和 B 形成 S 是 B 多 A 少。终究是 A 先消耗完毕，所以转熔结果是：

$$\frac{x_S}{x_B}=\frac{BD}{SD};$$

而
$$\frac{\text{液相量}}{\text{固相量}}=\frac{nD}{nR}$$
显然液相量未变，这说明，在 R 点处进行转熔时，液相量是不消耗的，仅仅起到介质的作用。因此 R 点是不可能成为结晶结束点，故称之为双降点形式的过渡点，有的书上又称为共轭位置的极限位置。

(七)具有在高温下存在、低温下分解的二元化合物的三元相图

图 1-2-122 就是属于这类相图。为什么会出现图中的情况？这是由于加入第三组分 C 后，温度要从 e_1e_2 下降。如果这种化合物直到低温都不分解，则 S 的液相面只有碰到 C 的液相面才停止。这样相图就成了一般具有二元化合物的三元相图(即如图 1-2-105)的形式)。现在的情况是，二元化合物在低于 T_P 温度下要分解。所以，当加入第三种组分后，温度下降至 T_P 时，虽还未碰到 C 的液相面，但已分解为 A 和 B，所以这种相图中 S 和 C 的液相面没有相遇，而是被 A、B 的液相面所隔开。

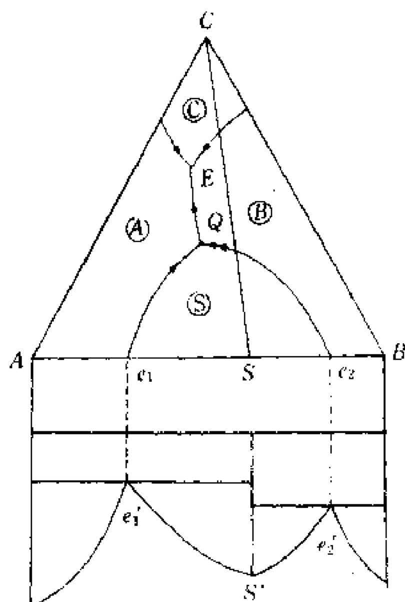


图 1-2-122

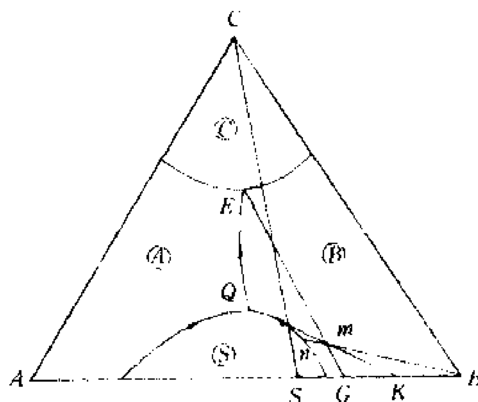


图 1-2-123

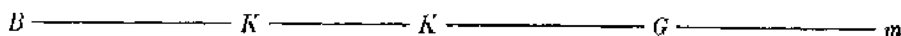
在图 1-2-121 的相图中三个无变量点对应两个副三角形，这已经不符合副三角形和无变量点的对应关系，因为在一般情况下有几个无变量点，就应该对应有几个副三角形。在图 1-2-122 的相图中这种对应关系就更加失效，这种失效表现在两方面。第一，无变量点 Q 对应的三个组成 A、S、B 在一条直线上，因此 Q 没有对应的副三角形。第二，SC 这条连线实际上无意义。因为 ΔASC 和 ΔBSC 都没有对应的无变量点，不管配料点落在哪个三角形内，最后的结晶终结点都在 E 点。在这种相图中 Q 点是双异点形式的过渡点。

下面分析图 1-2-123 中 m 点的析晶过程：

液相路程

$$m\xrightarrow[L\to B]{}n\xrightarrow[L\to B+S]{}Q\begin{bmatrix}f=0\\(L)+S\to A+B\\ \text{直至 }S\text{ 消失}\end{bmatrix}\xrightarrow[L\to A+B]{}E\begin{bmatrix}f=0\\L\to A+B+C\\ \text{直至干涸}\end{bmatrix}$$

固相路程



当液相路程到达 Q 点时，固相组成到达 K 点，此时在固相中 B 和 S 的比例，以及整个体系中固相量和液相量的比例如下：

$$\frac{\text{液相量}}{\text{固相量}}=\frac{mK}{mQ};\qquad \frac{x_B}{x_S}=\frac{SK}{KB}$$

由于 Q 点是双异点形式，所以有转熔反应：



$$(L)+S\xrightleftharpoons{\text{冷却}}A+B$$

当转熔结束时，固相的组成点虽仍在 K 点，但已不是 B 和 S 两相，而是 A、B 两相，且比例为：$\frac{x_A}{x_B}=\frac{KB}{KA}$

固相量和液相量的比例未变，仍是：

$$\frac{\text{液相量}}{\text{固相量}}=\frac{mK}{mQ}$$

说明在 Q 点转熔的过程中不消耗液相，那么当然也不可能在 Q 点结束结晶。故我们把 Q 点称为双升点形式的过渡点，有的书上称为交叉位置的极限位置。由于在转熔过程中液相不消耗，所以在写反应式时一般应在 L 外加上括弧，以表示和一般情况有区别。

（八）具有液相分层的三元系统相图

（1）相图的构成

图 1-2-124 示出了这类相图的主体图以及三个侧面的二元相图。在三元立体图中，液相不互溶区域是一个体积（形状如图中 $F'G'K'$ 所示）。

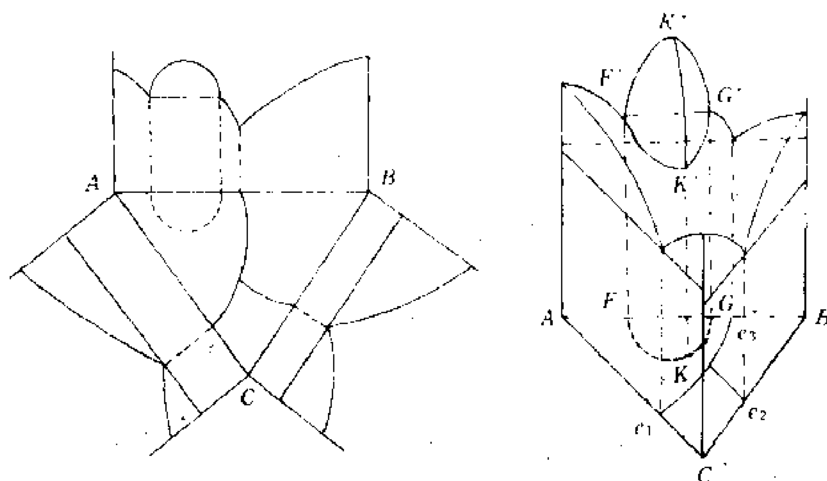


图 1-2-124

这体积之所以是这种形状，原因是这样的：A、B 两种物质有一个比较大的不互溶范围，随着第三组分 C 的加入，由于 C 的调和作用，不互溶范围逐渐减少，最后消失。K''—K' 线就是在各个温度下，不互溶消失的临界点的连线。

在图 1-2-124 中虚线 FGK 的范围，只是把在液相面上 $F'K'G'$ 的多温曲面投影下来得到的，并没有把液相面以上的也包括进去。因此若在投影图上分析析晶过程时，就不考虑液相面以上发生的分液情况。

（2）析晶过程分析（见图 1-2-125 中的 M 点）

液相路程：

$$M \xrightarrow[L\to A]{} l_1 —— l_2 —— l_1' —— l_1''$$

| A, l_1, l_2 三相平衡
直到 l_1 消失 |

$$l_2 —— l_2' —— l_2' —— l_2'' \xrightarrow[L\to A]{} a \xrightarrow[L\to A+B]{} E \begin{bmatrix} f=0 \\ L\to A+B+C \\ \text{直至干涸} \end{bmatrix}$$

固相路程：

$$A ———————— H ———————— M$$

注意，在液相路程进入分液区后有两个杠杆：

①L_1 与 L_2 之比，用杠杆规则时，支点是各温度下液相的总组成点，如图中 x、y。

$$\frac{l_1'}{l_2'} = \frac{l_2'x}{l_1'x}; \quad \frac{l_1''}{l_2''} = \frac{l_2''y}{l_1''y};$$

从这两个比例可以看出 l_1 是愈来愈少。

②液相量与固相量之比，则仍以原总组成点为支点。如液相路程刚达到 a 点时

$$\frac{\text{液相量}}{\text{固相量}} = \frac{AM}{aM}$$

液相路程在分液区进行时，三个相之间量的变化，可形象地由图 1-2-126 表示。

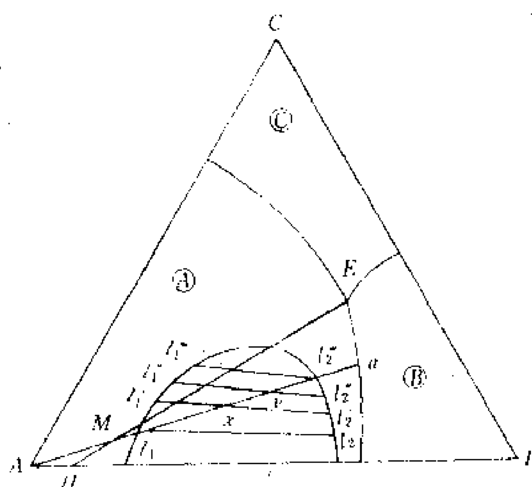


图 1-2-125

(九)小结

以上我们讨论了八种基本类型的三元相图，为了能够比较深刻地理解相图，灵活地分析各种情况下的析晶过程，并真正能应用相图知识来分析科研、生产中的实际问题，应特别注意以下几点：

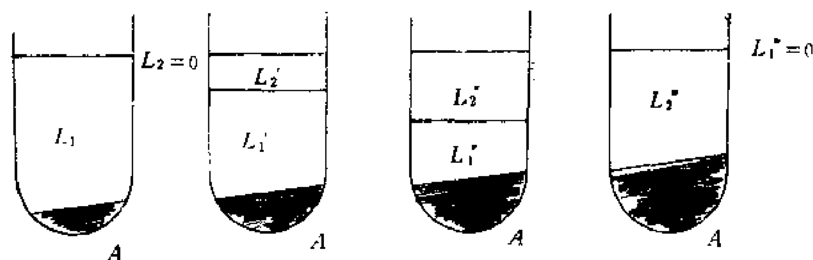


图 1-2-126

(1)四个规则

①杠杆规则。这个规则是为了计算各种情况下各相对含量，在使用时，务必不要把支点位置搞错，比如在计算整个体系中液相和固相的相对比例时，支点必在总组成点处。若计算某一时刻累积的固相中各组分的相对比例时，则以该时刻，累积的固相组成点为支点。若计算二液分层中二液相的相对比例时，则是以相应温度下液相总组成点为支点。

②连结线规则。该规则是用来判断界线上温度下降方向的，在使用时务必记住连结线和界线的对应关系。

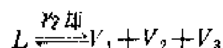
③切线规则。该规则是用来判断界线性质的，使用时务必弄清某界线切线与对应的组成点

连线的交点所在的位置。

④划分副三角形规则。该规则指出划分副三角形不是随意的，每个副三角形都应对应有一个无变量点。在使用实际相图时，首先要划分好副三角形。因为只有正确地划分了副三角形才能够判断各点的性质。以及根据配料点的位置判断析晶过程之终结点。不过，千万要注意这个规则对过渡点是失效的。

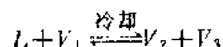
(2)五种变量点

①共熔点：共熔点是重心位置。从该点周围的界线温度方向看，又可称做三升点。在共熔点处的反应式可表示为：



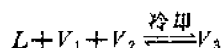
$$L \xrightleftharpoons{冷却} V_1+V_2+V_3$$

②转熔点：转熔点必是交叉位置，又可称双升点。在转熔点处的反应式可表示为：



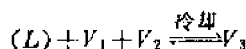
$$L+V_1 \xrightleftharpoons{冷却} V_2+V_3$$

③双转熔点：双转熔点必是共轭位置，又可称双降点。在双转熔点处的反应式可表示为：



$$L+V_1+V_2 \xrightleftharpoons{冷却} V_3$$

④双降点形式的过渡点：这种点必是共轭位置的极限位置，在这种点处的反应式可表示为：



$$(L)+V_1+V_2 \xrightleftharpoons{冷却} V_3$$

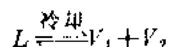
⑤双升点形式的过渡点：这种点必是交叉位置的极限位置。在这种点处的反应式可表示为：



$$(L)+V_1 \rightleftharpoons V_2+V_3$$

(3)三种界线

①共熔线：当过界线作切线，其切线和相应组成点的连线的交点，在两组成点之间(图 1-2-127(a))，则此界线为共熔线，在该界线上进行的反应式是：



$$L \xrightleftharpoons{冷却} V_1+V_2$$

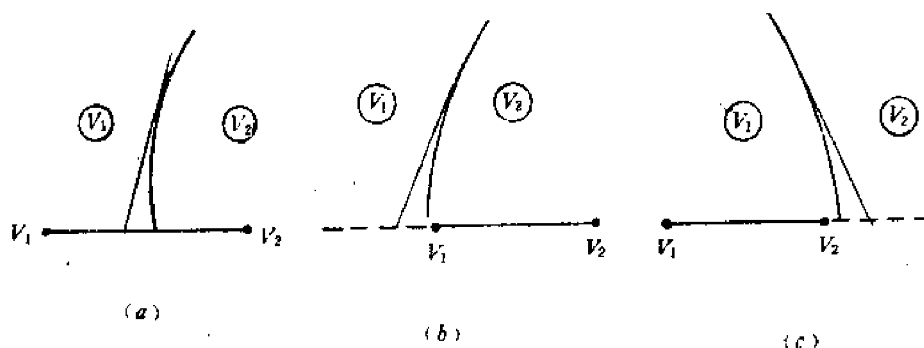


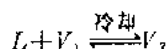
图 1-2-127

②转熔线：当过界线作切线，其切线和相应组成点的连线的交点，在两组成点延长线的左侧(图 1-2-127(b))，则此界线为转熔线并且在该界线上进行的反应式是：



$$L+V_2 \xrightleftharpoons{冷却} V_1$$

③转熔线：当过界线作切线，其切线和相应组成点的连线的交点，在两组成点延长线的右侧(图 1-2-127(c))，则此界线为转熔线并且在该界线上进行的反应式是：



$$L+V_1 \xrightarrow{\text{冷却}} V_2$$

三、在固相中形成固溶体的三元相图基本类型

（一）三组分生成连续固溶体的三元系统相图

（1）相图的构成

图 1-2-128 是这类相图的立体图，整个立体相图被一个凸起的液相面和向下凹的固相面划分为三个空间。液相面以上的空间为液相区域，固相面下的空间为固溶体 S_{ABC} 的固相区域，两个曲面间所包围的空间则为固溶体 S_{ABC} 固相与液相共存区域。

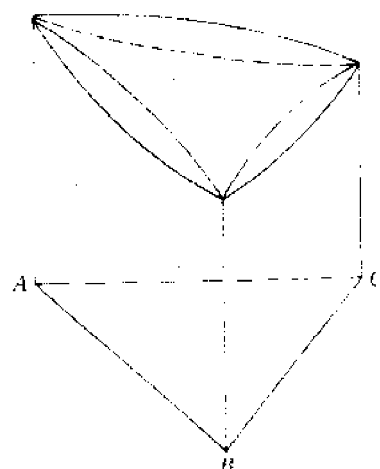


图 1-2-128

（2）结线的旋转方向

从立体图已看到，液相面和固相面都是平滑的曲面。其上既没有线，也没有点，因此其投影图仅仅是一个空白的三角形。若不采取新的措施，这类相图的析晶过程就不好讨论。一般是采用做等温截面的方法（如图 1-2-129 所示）在投影图上得到相应的两条线，$L—L$ 和 $S—S$，它们分别是等温截面和液相面、固相面相交的交线的投影。然后再用结线表示该温度下平衡的两个相的组成。虽然结线的位置是由实验确定的，但随着温度降低它们的方向变化却有一定的规律。图 1-2-129 中我们选取了三个截面，t_1 是在 A、C 两组分的熔点之间，t_2 恰好是 C 组分的熔点，t_3 是在 B、C 两组分的熔点之间。可以发现结线的方向循着组分熔点降低的方向转动。

（3）析晶过程的分析

现在来分析组成为 n 的析晶过程（见图 1-2-130 及图 1-2-131）。从立体图上可以看到混合物 n 从液相状态冷却到液相面处，开始析出固溶体 S，此后液相组成沿液相面从 l 变化到 l_2，固相组成沿固相面从 S 变化到 S_2（即回到原始配料点），在投影图上好像是一个翅膀的形状。若把三个温度下截面与液、固相面的交线都投影到底部三角形上（见图 1-2-130），我们可以看到各温度下的结线都是通过 n 的组成点。把各温度下结线的二端连起来，就分别得到固相和液相组成的变化曲线，即固相路程和液相路程。

（二）只有一个二元系统生成连续固溶体的三元系统相图

（1）相图的构成

图 1-2-131 是这类相图的立体图。这种三元体系相图只在一个二元体系内（如图中的 $B—C$ 二元相图）形成连续固溶体，而其它两个二元相图内均无化合物生成，都是具有一个低共熔点的最简单二元相图。立体图中整个液相面好像是以 $E_1—E_2$ 连线为底线，形成两翼形状而分成两部分。液相面 $A'—E_1—E_2$ 为组分 A 的饱和析晶曲面，液相面 $B'—C'—E_2—E_1$ 是连续固溶体 SS_{BC} 的饱和析晶曲面。这意味着 B 和 C 二组分单独存在时，可以以任何比例析出 SS_{BC}，而且有第三者 A 存在时，只要在 BCE_1E_2 的范围内，SS_{BC} 固溶体也能以任何比例析出。液相面 $B'C'E_2E_1$ 上的任一点所对应的固相组成都在 BC 的垂直面上，并不存在一个三元固溶体的固相面。当然，这并不是说这个三元相图的立体图中没有固相面，三元立体图的固相面应该是各种配料点全部凝固时的温度连成曲面，这是一个倾斜的连续曲面。液相面和固相面除了在 B' 和 C' 两点相交外，还在 E_1、E_2 两点处相交。为了加强理解，将 AD 之多温截面画在图 1-2-132(b)。

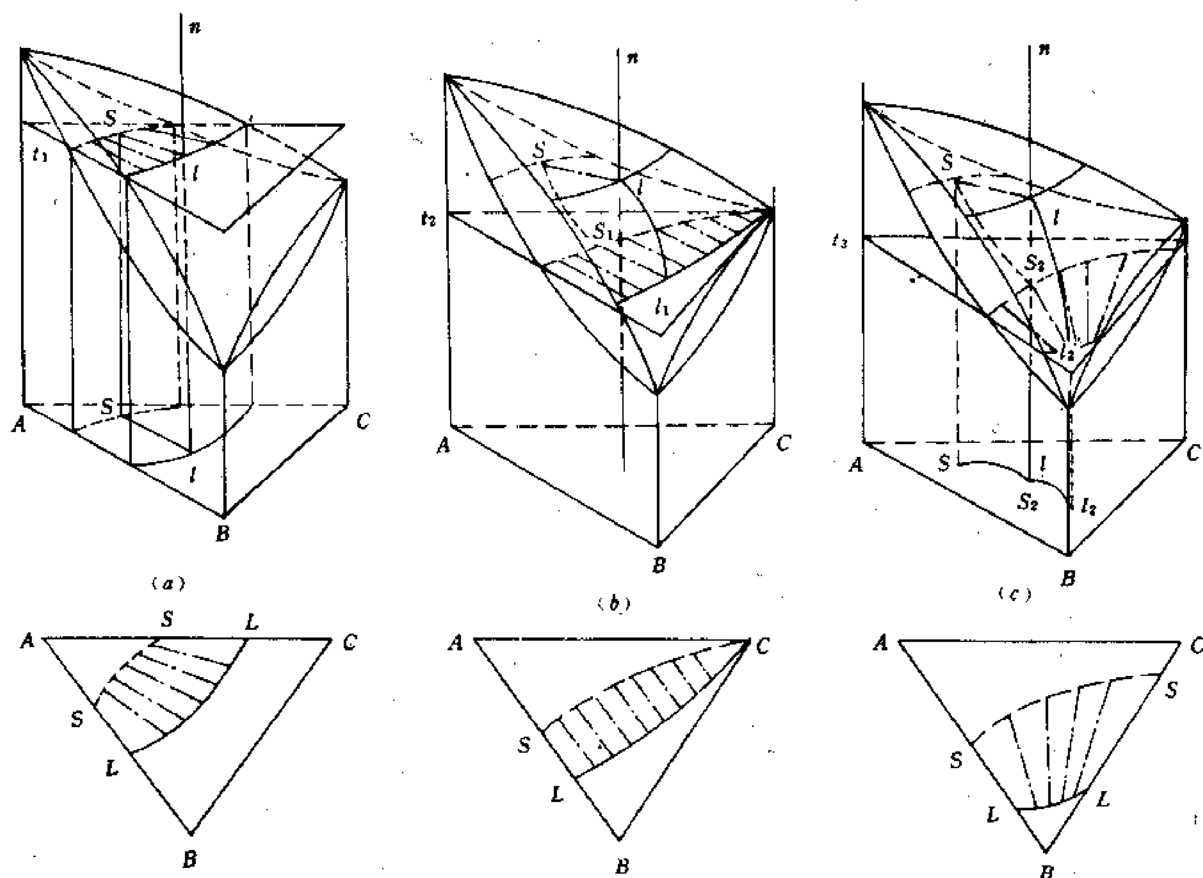


图 1-2-129

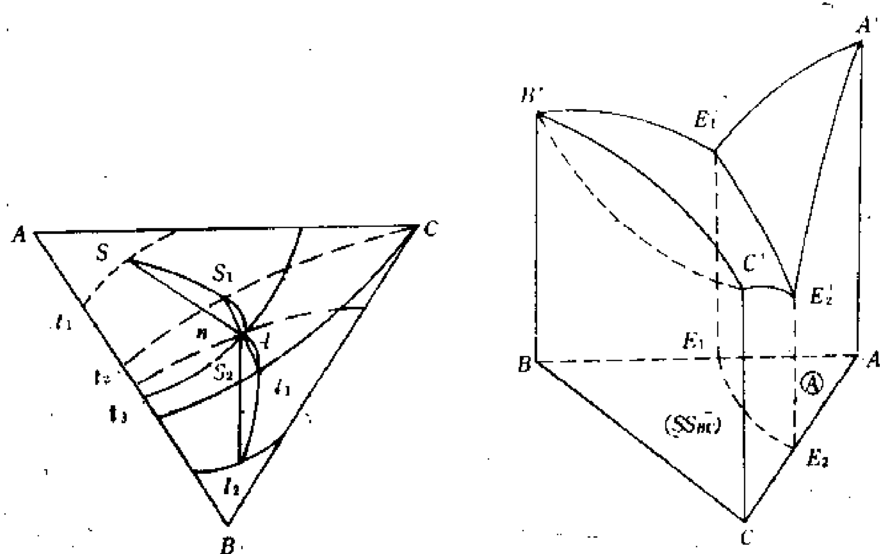


图 1-2-130　　　　　　图 1-2-131

最后我们比较详细地讨论一下等温截面。图 1-2-133 示出了一个等温截面中：

4A6 区域中各种配料点，在温度达到该等温截面所具有的温度时，体系中只有 $A+L$ 两相。

3A4 区域中各种配料点，在温度达到该等温截面所具有的温度时，体系中存在有 $A+SS+L$ 三相。

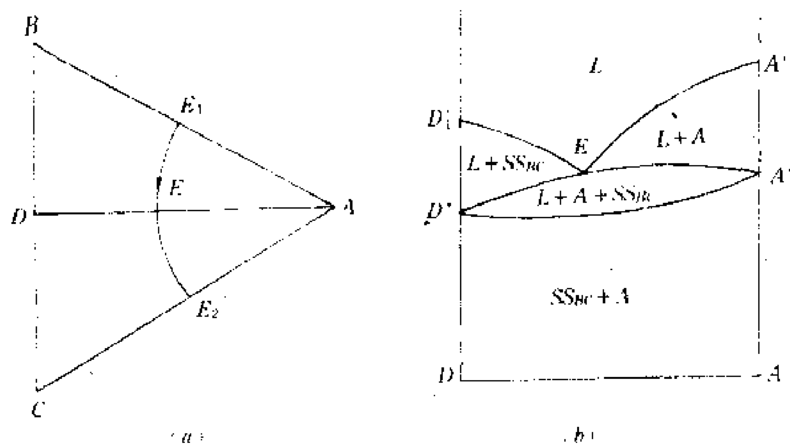


图 1-2-132

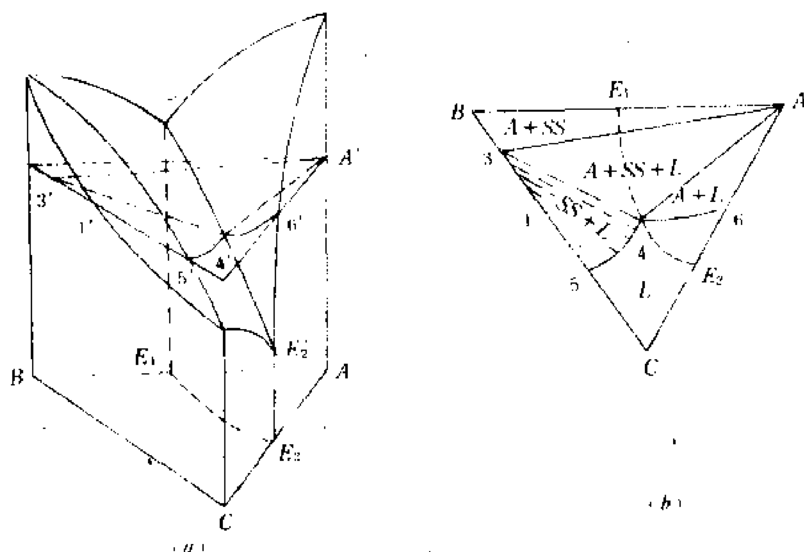


图 1-2-133

345 区域中各种配料点，在温度达到该等温截面所具有的温度时，整个体系中是 $SS+L$ 两相平衡。

$BA3$ 区域中各种配料点，在温度达到该等温截面所具有的温度时，液相早已干涸，系统只剩下 $A+SS$。

(2)析晶过程分析

①配料点在 A 初晶区范围的析晶过程

以图 1-2-134 中 M 点为例。

液相路程

$$M \xrightarrow{L—A} O \xrightarrow{L\to A+SS} P \xrightarrow{L\to A+SS} W \xrightarrow{L\to A+SS} Q \begin{cases} L\text{消失} \\ \text{析晶结束} \end{cases}$$

固相路程

$$A \text{———} G \text{———} H \text{———} M$$

有两点需要说明：第一，固相路程是如何确定的？当液相组成在 $E_1—E_2$ 上变化时，是三相平衡，而平衡的三相是 A、SS 和 L。当液相组成变化到 O 时，平衡的三相之状态点是 A、O'、O。M

点在 AO 线上表明此一瞬时固溶体 SS 还没来得及析出，其量为零。当液相组成变化到 P 点时，平衡的三相之状态点是 $AP'P$。M 点处在三角形之中，三个量的比例关系如下：

$$x_A : x_{SS} : x_L = P'y : Ax : xy$$

而此时固相的总组成点是 G（因为固相总组成点和原始配料点及液相组成点 P 应在一直线上），所以此时的固相量和液相量之比，及固相中 A 和固溶体 SS 之比如下：

$$\frac{液相量}{固相量} = \frac{GM}{PM}, \frac{x_A}{x_{SS}} = \frac{P'G}{AG}$$

当组成点到达 W 时，平衡的三相状态点是 AWW'。此时固相的总组成点是 H，并且有：

$$\frac{液相量}{固相量} = \frac{HM}{WM}, \frac{x_A}{x_{SS}} = \frac{W'H}{AH}。$$

当组成点到达 Q 点时，平衡的三相的状态点是 AQQ'，此时固相总组成点是 M。把各温度下固相的总组成点连接起来，就得到图 1-2-134(a)中的固相路程。

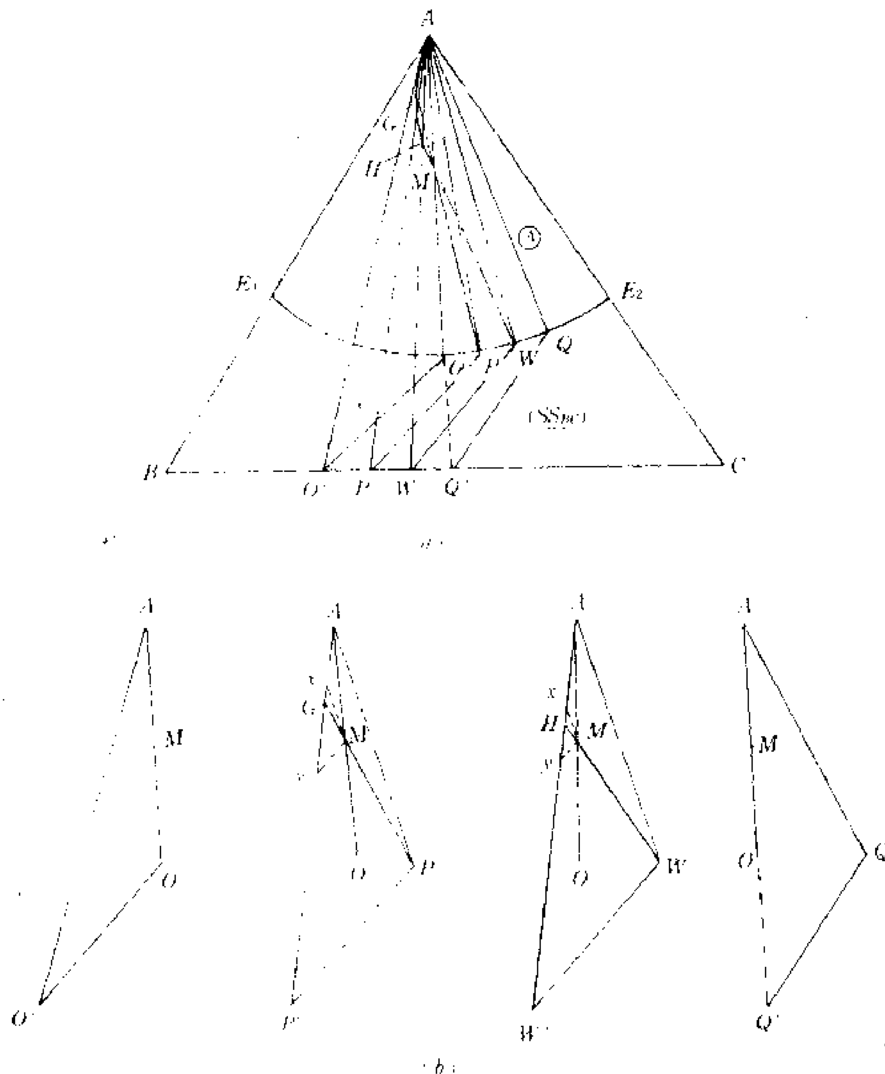


图 1-2-134

第二，为什么说液相组成到达 Q 后，结晶就结束了，这可以从 M 点处在三角形 $AQ'Q$ 的 AQ' 连线上看出。因为这种情况说明整个体系只有 A 和 SS 两相，而液相已干涸，当然结晶也就

结束。

②配料点在固溶体结晶区 BCE_2E_1 的范围内之析晶过程

我们以图 1-2-135 中的 a 点为例进行分析。当温度降到和液相面相碰时，首先析出 SS，而 SS 的具体组成 a' 是由实验确定的，但它一定在 BC 边上。k 和 k' 以及 bb' 亦都是由实验所确定。当液相组成变化到 E_1E_2 线上的 b 时，开始同时析出固溶体 SS 和 A 晶相，当液相组成到达 d 时，相应的固溶体组成为 d'。此时 a 已成为 Ad' 连线的重心，这表明固相中只有 A 和 SS 两个固相，液相已干涸，结晶结束。

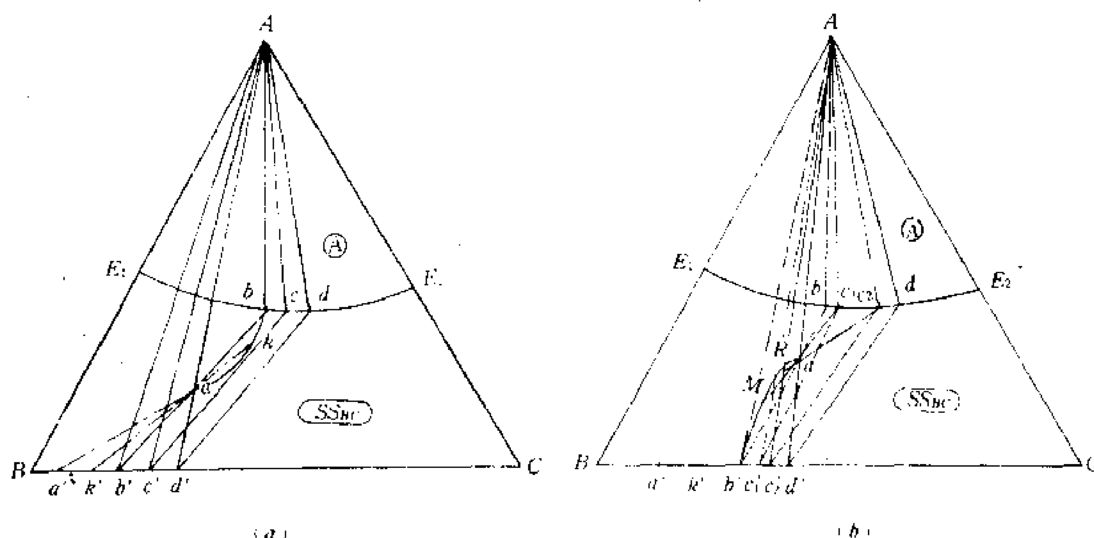


图 1-2-135

(a)液相路程图解；(b)固相路程图解

接着我们再讨论一下固相路程是如何确定的。当液相组成在 akb 曲线上变化时，固相组成在 BC 垂直面上沿 $a'k'b'$ 变化。当液相组成刚达到 b 点时还没来得及析出 A，体系中固液两相之比是：

$$\frac{液相量}{固相量}=\frac{ab'}{ab},$$

当液相组成到达 C_1 时，平衡的三相之状态点是 $AC_1C''_1$。固相总组成点是 M 点，M 点在 AC'_1 的连线上，而且和 a、C_1 在一条直线上。当液相组成在 C_2 点时，平衡的三相之状态点为 $AC_2C'_2$。固相总组成点是 R，R 在 AC'_2 的连线上，而且和 aC_2 构成一条直线。我们把各温度下固相的总组成点连接起来，就得到图 1-2-135(b)中的固相路程。归纳起来用式子表达如下：

液相路程

$$a\xrightarrow[L\rightarrow SS]{}k\xrightarrow[L\rightarrow SS]{}b\xrightarrow[L\rightarrow A+SS]{}C_1\xrightarrow[L\rightarrow A+SS]{}C_2\xrightarrow[L\rightarrow A+SS]{}d\begin{pmatrix}液相消失\\析晶结束\end{pmatrix}$$

固相路程

$$a' \text{———} k' \text{———} b' \text{———} M \text{———} R \text{———} a$$

(三)具有一致熔二元化合物和第三组分生成连续固溶体的三元体系相图

图 1-2-136 是这类相图的立体图。同成分熔融二元化合物 A_mB_n 能和组分 C 以任何比例形成固溶体。图上还有四个二元低共熔点 E_1,E_2,E_3,E_4，从而得到两条共熔线 E_1E_2 及 E_3E_4。有三个液相面，分别是组分 A、B 及 SS 的析晶面(SS 表示 A_mB_n 和组分 C 形成的固溶体)。很明显，整

个相图可划分成两个副三角形，每一个副三角形恰好就是第(二)种类型的相图。所以析晶过程的分析和前面第(二)种类型相图中的一样，这里不再重复。

(四)具有一个不一致熔二元化合物和第三组分生成连续固溶体的三元体系相图

图 1-2-137 是这类相图的立体图。图中可以看出 A-B 二元相图中有一个不一致熔二元化合物 A_mB_n，它和组分 C 生成连续固溶体 SS。A-C 和 B-C 都是具有一个低共熔点的最简单的二元相图。图上同样有三个液相面：液相面 A'-P'-E'_3 是组分 A 的析晶面，曲面 B'-E'_1-E'_2 是组分 B 的析晶面，而曲面 E'_1-E'_2-E'_3-P' 是固溶体 SS 的析晶面。三个液相面相交得到二条界线。界线 $E'_1E'_2$ 表示当体系同时析出组分 B 及固溶体 SS 时的液相组成变化。界线 $P'E'_3$ 上是表示晶体 A、固溶体 SS 及液相三相共存。

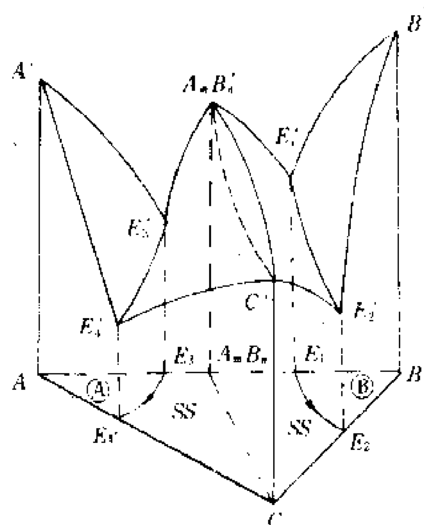


图 1-2-136

在图 1-2-137 的左侧，画出了二元体系 A_mB_n-C 的液相线 $C'K'$ 及固相线 $C'n'$。K' 点是二元体系 A_mB_n-C 的垂直平面 A_mB_n—$A_mB'_n$—C'—C 和共熔线 $P'E'_3$ 相截的交点，它表示二元体系 A_mB_n—C 能析出固溶体 SS 的液相组成的极限位置。n' 点表示与液相 K' 成平衡的固溶体 SS 的组成。

二元体系 A_mB_n-C 的液相线的 K'—$A_mB'_n$ 段被组分 A 有液相面 A'-P'-E'_3 所遮蔽，这就使界线 P'-E'_3 以 K' 点为准而划分成二段。在 $P'K'$ 段上表现出单变量转熔性质，即 $L+A \xrightleftharpoons{冷却} SS$。在 $K'E'_3$ 段上表现出单变量共熔性质。下面我们用切线法则说明之，在图 1-2-138 中和 l_1 平衡的二个固相是 A 和固溶体 SS_1。过 l_1 点作切线交在 x 点，显然 x 点是在 A 和 SS_1 连线之间。说明共熔性质。和 l_2 平衡的二个固相是 A 和 SS_2，过 l_2 作界线的切线，交 A—SS_2 的延长线 y，这说明了界线的转熔性质。按照切线法则判断显然 E_3K 段全部为共熔性质，而 KP 段全部为转熔性质。

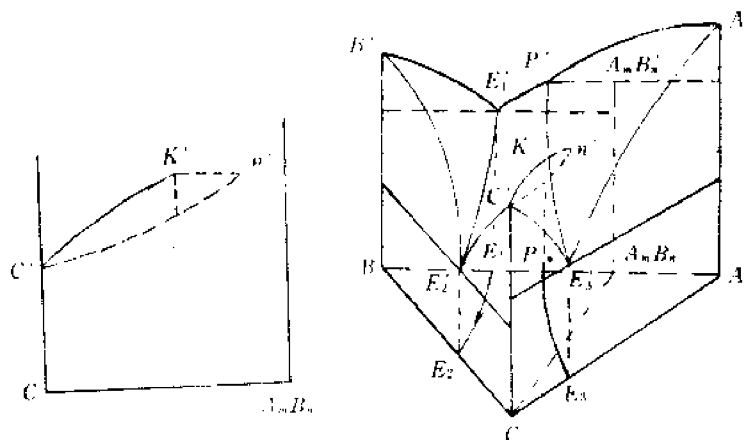


图 1-2-137

下面讨论一下析晶过程

(1)图 1-2-139y 点的析晶过程，该点的析晶过程和图 1-2-134 中 M 点之析晶过程相同，不再重复。

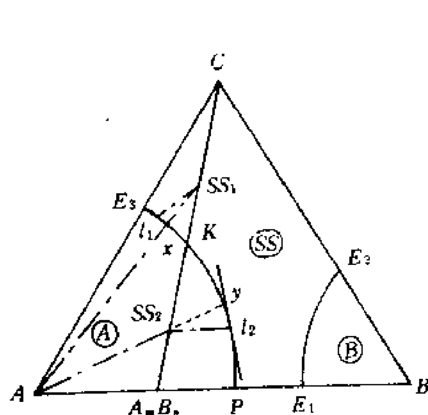


图 1-2-138

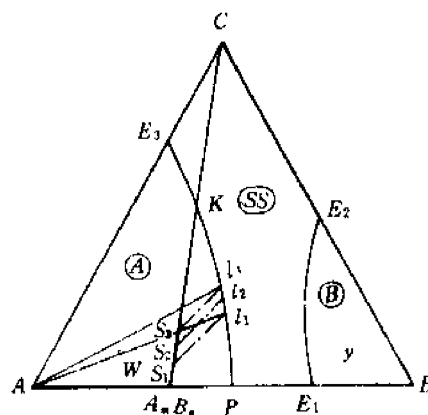


图 1-2-139

(2)图 1-2-139W 点的析晶过程。该点之析晶过程和图 1-2-134 中 M 点之析晶过程相似，所不同的是在 PK 界线上是转熔过程，最后的凝固物是 $A+SS$。

用式子表达如下：

液相路程

$$W \xrightarrow[L \to A]{} l_1 \xrightarrow[L+A \to SS]{} l_2 \xrightarrow[L+A \to SS]{} l_2 \begin{cases} L\text{ 消失} \\ \text{析晶结束} \end{cases}$$

固相路程

$$A \text{———} A+S_1 \text{———} A+S_2 \text{———} A+S_3$$

(3)图 1-2-140x 点的析晶过程。

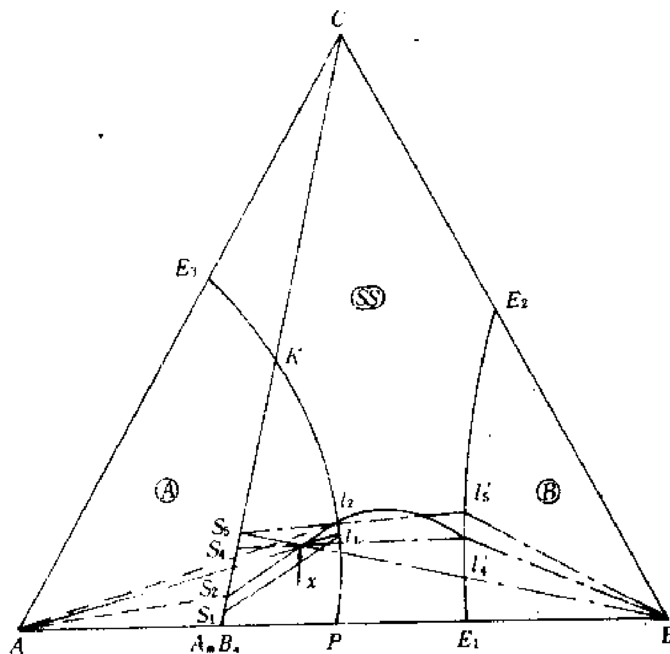


图 1-2-140

组成点落在组分 A 相区的 $P—K$ 和 $A_mB_n—K$ 所包围的区域内。其析晶过程是比较复杂的。首先析出晶体 A，液相组成循 $A—x$ 连线的延长线变化，直到 $P—K$ 共熔线的 l_1 点上。当液相组成相当于 l_1 时，溶液对固溶体 SS 饱和，开始析出固溶体。在此段界线是转熔过程，即 $L+A$

$\xrightarrow{\text{冷却}} SS$。当液相组成到达 l_2 时，原即组成点 x 正好落在 A-l_2-S_2 三角形的 S_2-l_2 连线上。说明此时 A 晶体已转熔完毕。由于体系中消失一相，液相组成点将离开界线 P-E_3，沿结晶行程曲线穿越 SS 相区而达到另一共熔线 E_1-E_2 的 l_4 点。在固溶体相区中结晶途径，是按由实验测得的结晶行程曲线而进行，之所以不是沿直线穿过相区是因为这一阶段析出的是组成随时在变化的固溶体 SS，在液相中自然也不能保持另外二个组分比例恒定。

当液相组成到达 l_4 之后，液相将同时对晶体 B 和固溶体 SS 饱和。开始三相共存，液相组成点沿共熔线 E_1-E_2 向 l_5 移动，并且不断从液相中继续析出晶体 B 和固溶体。液相组成变化到 l_5 时，体系中的液相消耗完毕，结晶过程结束。最后所得的凝固物中是晶体 B 和组成为 S_5 的固溶体，并且有 $\frac{x_B}{x_{SS}}=\frac{S_5x}{Bx}$。

归纳起来用式子表示如下：

液相路程：

$$x \xrightarrow[L\to A]{} l_1 \xrightarrow[L+A\to SS]{} l_2 \xrightarrow[L\to SS]{} l_4 \xrightarrow[L\to B+SS]{} l_5 \begin{pmatrix}\text{液相干涸}\\ \text{结晶结束}\end{pmatrix}$$

固相路程：

$$A \text{———} A+S_1 \text{———} A+S_2 \text{———} B+S_4 \text{———} B+S_5$$

(五)在一个二元体系内生成低共熔型有限固溶体的三元体系

(1)相图的构成

图 1-2-141 是这类相图的立体图。其中 B、C 二组分形成了具有低共熔型的有限固溶体相

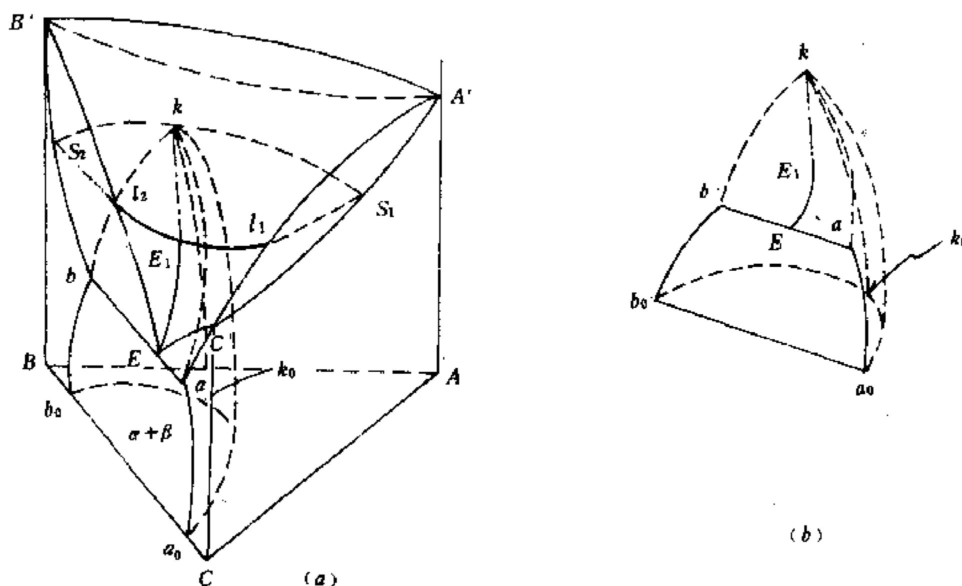


图 1-2-141

图。当加入第三组分 A 后，由于 C 和 B 分别与 A 均生成连续固熔体，因此温度从二元低共熔点 E 处开始往上升，升到 E_1 后对应的固相不再是两个不互溶的固溶体 α、β，而是均一的连续固溶体，与 E_1 点对应的固溶体组成就是 k。显然在 EE_1 线上是三相平衡的线，ak 和 bk 线是和 EE_1 线上各液相组成相平衡的两个固溶体组成，EE_1 线之所以往上升，主要是由于 C—A，C—B 所形成的固溶体的液相线是往上升的。如果 A、B 的温度比 C 低，则 EE_1 线也将往下，EE_1 线之所以到一定的限度就中断于 E_1 点，则由于随着 A 组分的增加，B—C 之间固溶体不互溶的范围在逐渐

减少，最后汇于一点 k。自然与 α、β 二相平衡的界线也应随之中断。图 1-2-141(b)画出了固溶体不互溶的体积范围，或称 $\alpha+\beta$ 二相共存的体积范围。

下面讨论一下液相面的投影。图 1-2-142 是液相面投影，可以看到有三个液相面分别是 α、

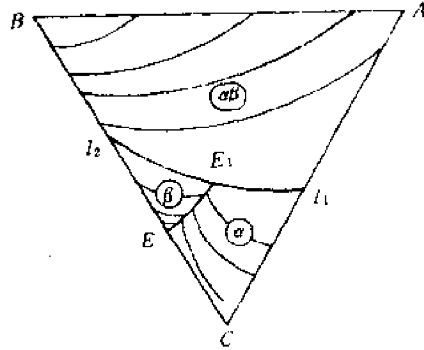


图 1-2-142

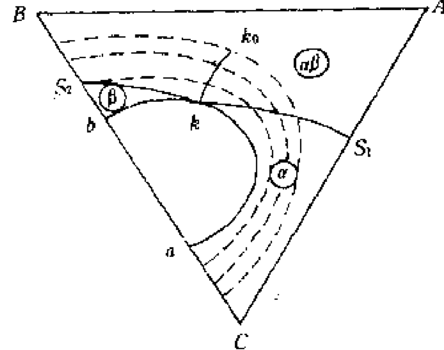


图 1-2-143

β、$\alpha\beta$ 的析晶面。显然对于这类相图，光有液相面的投影是不够的，必须结合固相面的投影才能进行析晶过程的分析。图 1-2-143 是固相面的投影，这个图中所示的 α、β、$\alpha\beta$ 的区域和图 1-2-142 中的含意不同。图 1-2-143 中ⓐ的范围是表示在固相面以下的一块体积，原始配料的组成点如果在该区域中时，结晶结束时的凝固物是 α 相，和前面讨论的副三角形有着类似的作用，但并不完全一样。区别在于固溶体的相图中，结晶结束时的产物并不一定等于最终产物。这是因为固溶体不互溶的范围随着温度降低在继续扩大(见图 1-2-143 中的虚线)，所以若原始配料点的组成在虚线范围内，则即使结晶结束时只有 α 一相，而当温度降至室温后最终产物是 $\alpha+\beta$ 两相。

若是把图 1-142 和图 1-143 叠在一起，就可以得到图 1-2-141 的平面投影状态图，如图 1-2-144 所示。图中点画线组成的三角形是每个 EE_1 线上液相组成和两个平衡的固相组成联结而成，可以看出随温度下降 α 相的组成沿 k—a 变化，β 相沿曲线 k—b 变化，液相组成沿 E_1—E 改变。在各个相组成改变的同时，整个结线三角形也随之移动，并且越靠近 BC 边时三角形愈扁，最后变成一条直线，即 B—C 二元体系的低共熔线 a—E—b。

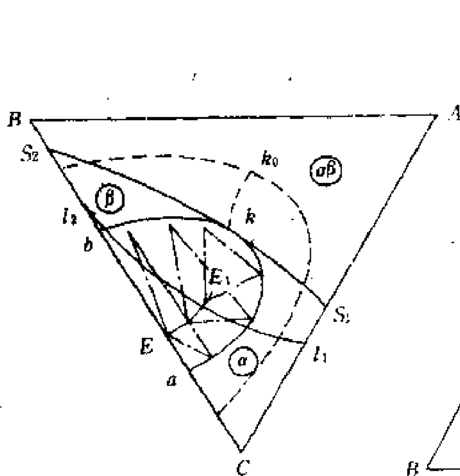


图 1-2-144

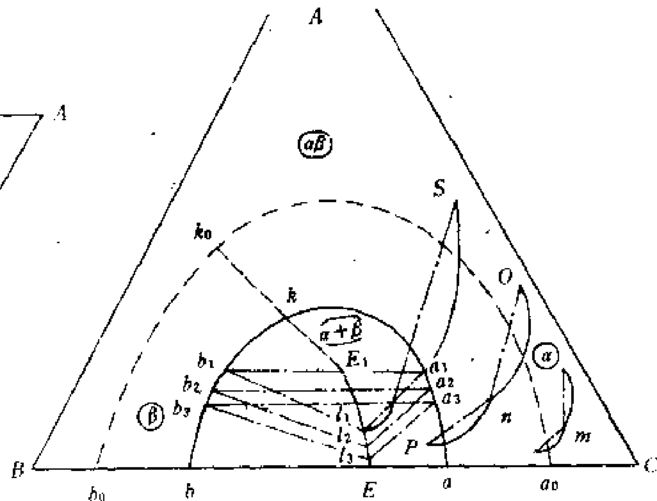


图 1-2-145

(2)析晶过程分析

①图 1-2-145 中 u 点的析晶过程(假设 $T_B>T_A>T_C$)

u 点是落在 $\alpha+\beta$ 的体积范围内,这就决定了最后凝固物应该是 $\alpha+\beta$。同时该点处在 α 的液相面上,所以第一次析晶作用析出的晶体必是 α 相。当组成为 u 的熔融体,降温碰到液相面时对应的固相是固溶体 α,具体组成是由实验确定,我们假定是在 S 点。接着液相组成将如何变化呢?因为析出的是含 C 组分多的 α 固溶体(或 $\alpha\beta$ 固溶体,在靠近 C 组分的区域,$\alpha\beta$ 就是 α)所以在液相中 C 量减少的快。液相组成将远离 C 而往 B 靠拢,方向是按 $T_B>T_A>T_C$ 转,而且和 su 相切(S 点可以看成是液相 u 析出的瞬时固相组成)。当液相组成变化到 l_1 后,固相必然是到达 a_1。因为在 E_1E 界线是三相平衡、和 l_1 平衡的两个固相是 α、β 它们的组成分别是 a_1、b_1。当液相组成变化到 l_2 时,与之相平衡的两个固相组成点 a_2、b_2。此时固相总组成点是在 a_2b_2 连线上的一点,该点应和 l_2u 成一条直线。当液相组成到达 l_3 时,由于 u 点已在 a_3b_3 连线上,说明此时液相量已为零,故析晶过程在此点结束。

②n 点

n 点处于 α 的液相面,也处于 α 的结晶体。所以第一次析晶是 α 固溶体,结束时是 α 相。但是当再继续冷却,则要分解为 $\alpha+\beta$。这是因为 n 点处于虚线 $b_0k_0a_0$ 的范围内之故。正因为如此,液相路程的终结点 P 是在 $\alpha+\beta$ 区域内。

m 点的析晶过程比较简单,不再重复。

(六)在一个二元体系内生成转熔型有限固溶体的三元体系相图

(1)相图的构成

图 1-2-146 是这类相图的立体图。图中 B-C 二元体系是一个具有转熔型的有限固溶体相图。P 点是转熔点,随着 A 组分的加入,温度逐渐上升。同样有一定限度,到达 P_1 点就中断了。bk、ak 是和 PP_1 上液相组成相平衡的二个固相组成线。kP_1 是结线,表明 P_1 点的液相是和 k 的固溶体平衡。$l_1l_2S_1S_2$ 是过 P_1 点作的一个等温截面,l_1l_2 是等温截面和液相面的交线,而 S_1S_2 是等温截面和固相面的交线、虚线所表示的半馒头状的立体,是 α 和 β 不互溶的区域。这种相图的液相投影图和固相投影图如图 1-2-147(a)、(b)所示,将两个图合起来可得到平面投影图如图 1-2-148 所示。和图 1-2-144 中的结线三角形比较在状态点排列上是不同的,在图 1-2-144 中液相在中间,而在图 1-2-148 中液相在右侧,而且底边朝前。我们应该注意到,结线三角形朝前面的边,都与发生在三相平衡的单变量结晶作用以前平衡的二相相当;朝向后面的边,则与发生在单变量结晶作用以后的二相平衡相当。

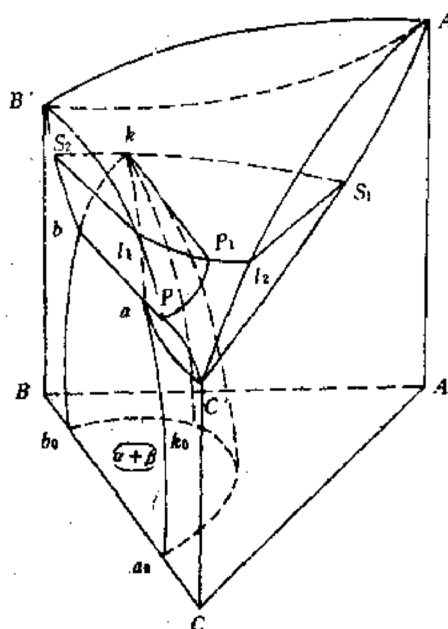
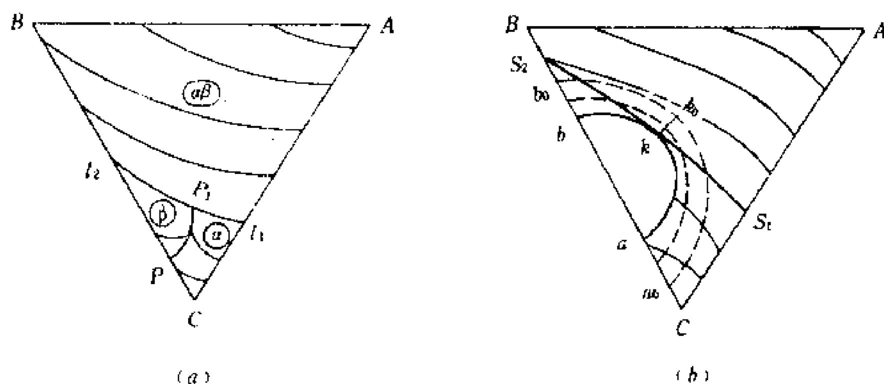


图 1-2-146

在 PP_1 线上进行的是单变量转熔过程,其反应式可写成 $L+\beta \xrightleftharpoons{冷却} \alpha$。这仍可用切线法则来判断。我们在 PP_1 界线上任何一点作切线都交在与之平衡的两个固相的延长线上,而且是在远离 β 的一方。

(2)析晶过程

①图 1-2-149 中 m 点的析晶过程:m 点落在 β 的液相面上,在 $\alpha+\beta$ 的体积范围内。所以第



(a)　　　　(b)

图 1-2-147

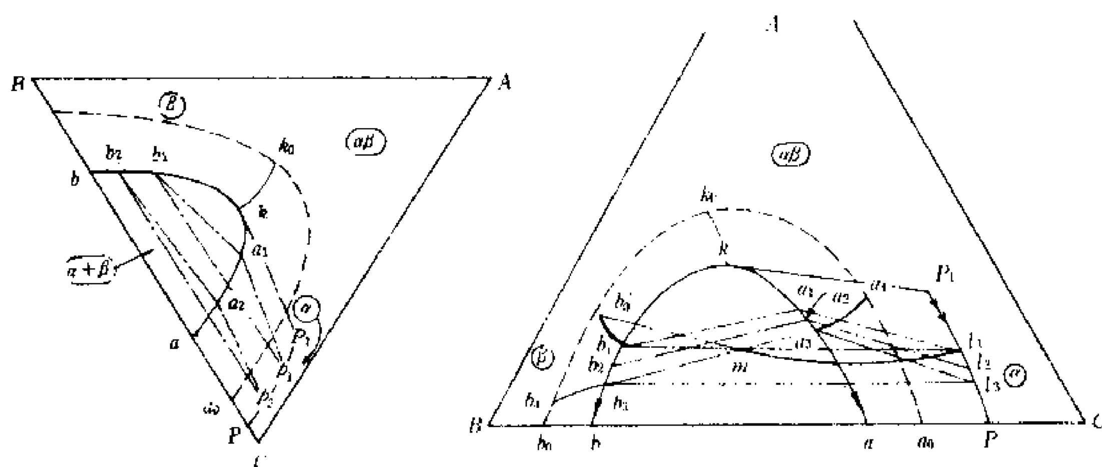


图 1-2-148　　　　图 1-2-149

一结晶相是 β，最终产物是 α+β。由于析出的是含 B 组分多的 β，所以液相组成必远离 B 组分沿 ml_1 的结晶行程变化。这个结晶行程的转动方向应符合 $T_A>T_B>T_C$，而且应和 b_0m 直线相切。b_0 是组成为 m 的液相降温至液相面时析出的固溶体组成，由于刚开始析出，故也可看成是瞬时组成。当液相组成到达 l_1 点时固相组成到达 b_1 点，此后液相组成将沿转熔线 P_1P 变化，当变化到 l_3 点时，m 点正好在 b_3a_3 连线上，这说明 β 没转熔完毕，液相已干涸，析晶也在此点结束。若继续冷却体系，则固相的组成沿着溶解度曲面（即固溶体不互溶体积的曲面）变化。α-固溶体沿 a_3—a_4 变化，β-固溶体沿 b_3—b_4 变化。

②图 1-2-150 中 n 点的析晶过程

n 点落在转熔线 P_1P 左方，但在 ak 曲线右方。第一次结晶出 β 相，结晶结束时的凝固物是 α 相。由于 n 点也处于 a_0k_0 虚线的右方，所以，继续降温也不会有 β 相析出，最终的产物仍是 α 相。

当组成为 n 的熔融体冷却至液相面时，将有 β 固溶体析出，设此时析出的 β 固溶体的组成点是 S（S 是固相面上的点，它与液相组成 n 对应，其位置是由实验确定）。由于析出了含 B 组分多的 β 固溶体，所以液相组成必朝远离 B 的方向变化，转动方向应符合 $T_A>T_B>T_C$ 的情况，并且 nl_1 曲线和 sn 直线相切于 n 点。当液相组成到达 l_1 点，体系出现三相平衡。这三相的组成点是 l_1、a_1、b_1。这时 n 点处在 b_1l_1 的连线上，说明 α 还没来得及析出。温度继续冷却，液相延 l_1l_2 变化，同时进行转熔反应 $L+\beta\rightarrow\alpha$。当液相组成变化到 l_3 时，n 点处在 a_2l_2 的连线上，说明此时 β

相已转熔完。体系消失一相，就要离开界线 P_1P。液相组成由 l_2 变化至 l_3，固相组成由 a_2 变化到 n。当固相组成到达 n 点时，析晶结束。

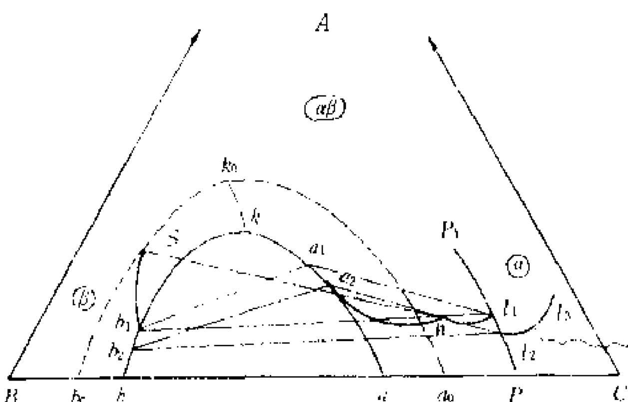


图 1-2-150

(七)一个二元体系内生成低共熔型有限固溶体、另一个二元体系内生成转熔型有限固溶体的三元相图

图 1-2-151 是这类相图的立体图。A 和 B 组分形成了低共熔型有限固溶体，A 和 C 组分形成了转熔型有限固溶体。EP 线将整个液相面分成两部分，A' EP 是 α 的液相面，B' C' EP 是 β 的液相面。EP 界线上是 L、α、β 三相共存。$aa_0a_0'a_1$ 是 α 的溶解度曲面，$bb_0b_0'P$ 是 β 的溶解度曲面。下面着重讨论一下 EP 线上发生的几种不同的析晶过程。为了清楚起见先画出投影图(1-2-152)。从图 1-2-152 中的结线三角形可以看出在此条曲线上进行的析晶过程有三种类型。El_2 段为共熔过程在这段界线上所作的切线，均在对应二固相的连线之间穿过。l_2P 段上进行的是转熔反应，且有 $L+\alpha \xrightleftharpoons{\text{冷却}} \beta$。$l_2$ 点是从共熔过程转变到转熔过程的过渡点。在过渡点作切线，既不能从相应固相之间的连线穿过，也不能和连线的延长线相交，只能是和 bb_1 曲线相切。在该点的反应式可写成 $L \rightleftharpoons \beta+(\alpha)$ 即在过渡点的一瞬时仅从液相中析出 β，而 α 则仅仅是存在而已。

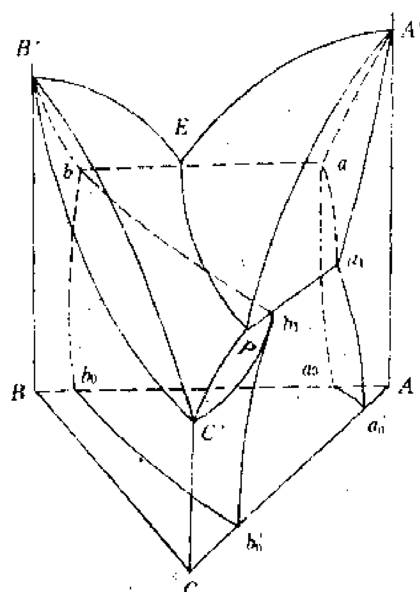


图 1-2-151

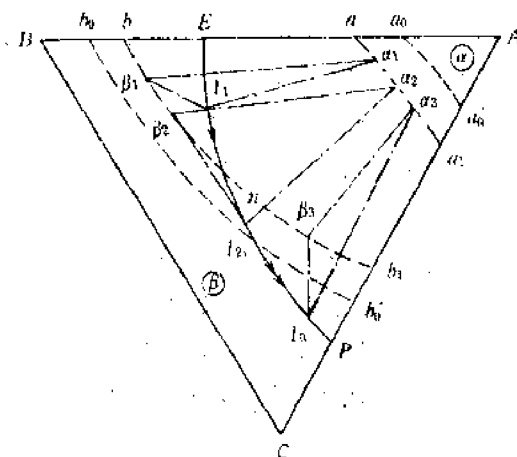


图 1-2-152

在这类相图中的析晶过程大致可分三种情况：

①a—a_2—β_2—b 区域内的析晶过程有三个阶段。

第一次析晶，若配料点在 EP 右边，则是 $L \xrightleftharpoons{\text{冷却}} \alpha$，在 EP 左边，则是 $L \xrightleftharpoons{\text{冷却}} \beta$；第二阶段是 $L \xrightleftharpoons{\text{冷却}} \alpha+\beta$，此阶段是在界线上进行，最后总是 L 先消耗尽；第三阶段是 α、β 固溶体组成沿溶解度曲面变化直至室温。

②a_2—a_1--P—l_2—a_2 区域内的析晶过程有以下几个阶段：

第一次析晶只能是 $L \xrightarrow{冷却} \alpha$；

第二阶段是液相组成到达 EP 界线的转熔部分，于是有 $L+\alpha \xrightarrow{冷却} \beta$；

第三阶段，若配料点在 bb_1 的左侧，则 α 相先消耗完，结晶过程还将继续进行 $L \xrightarrow{冷却} \beta$。若在 bb_1 的右侧，则 L 先消耗完，结晶结束，而且 α、β 在继续冷却时各自沿溶解曲面变化。

③$a_2\beta_2l_2$ 区域内最复杂的情况可分为六个阶段，如图 1-2-152 中 n 点。

第一次析晶是 $L \xrightarrow{冷却} \alpha$（$n$ 点在 EP 线右侧）；

第二阶段是 $L \xrightarrow{冷却} \alpha+\beta$；

第三阶段是 $L \xrightarrow{冷却} \beta+(\alpha)$（$\alpha$ 仅存在、量不变）；

第四阶段是 $L+\alpha \xrightarrow{冷却} \beta$；

第五阶段是 $L \xrightarrow{冷却} \beta$；

第六阶段是在冷却至室温的过程中碰到 β 的溶解曲面，则又要从 β 固溶体中析出 α 固溶体，最终产物是 $\alpha+\beta$。

（八）三个二元体系内均生成低共熔型有限固溶体的三元系统相图

（1）相图的构成

图 1-2-153 为这类相图的立体图，图 1-2-154 为它的平面投影的相图。相图中的三个液相面 $A'e_1Ee_3$、$B'e_1Ee_2$、$C'e_2Ee_3$ 分别相当于 α、β 和 γ 三种固溶体开始析出的曲面。液相面相聚于三元低共熔点 E。可见，这类相图与无化合物生成仅有一低共熔点的三元相图类似，只是这里的液相面是和单相固溶体（α、β、γ）成平衡的液相状态点的轨迹的总和，析出的三元低共熔物不是由纯组分物质构成，而是由固溶体 $\alpha+\beta+\gamma$ 构成的。

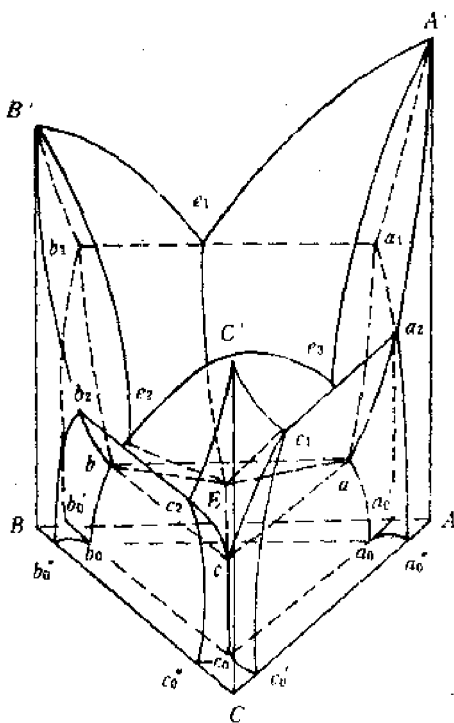


图 1-2-153

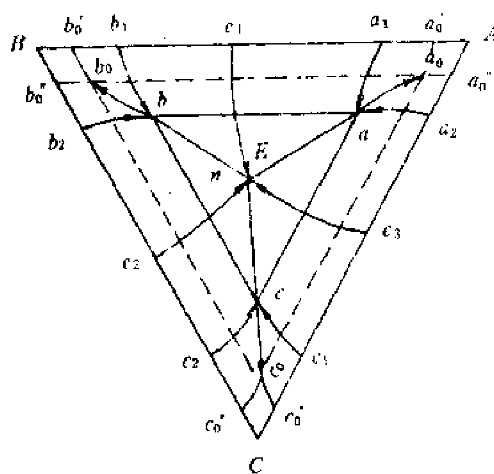


图 1-2-154

三个液相面双双相交得到三条界线 e_1-E,e_2-E,e_3-E,在这三条界线上是三相平衡,分别是:$L+\alpha+\beta$,$L+\beta+\gamma$,$L+\gamma+\alpha$。

相图中 E、a、b、c 四点均为无变量点,对应于 $L \xrightleftharpoons{冷却} \alpha+\beta+\gamma$ 四相平衡的状态点。它们在同一个水平的等温三角形 abc 上,此水平面就是低共熔面。

低系的固相面相当复杂,它由七个面构成。其中有三个固相面分别将第一次结晶体积 $L+\alpha$、$L+\beta$ 及 $L+\gamma$ 和各凝固的单相固溶体 α、β、γ 的体积划分开。这三个固相面是 $A'-a_1-a-a_2-A'$,$B'-b_1-b-b_2-B'$ 和 $C'-c_1-c-c_2-C'$。另外三个固相面是:$a_1-b_1-b-a-a_1$,$b_2-c_2-c-b-b_2$ 和 $c_1-a_2-a-c-c_1$。它们将 $L+\alpha+\beta$,$L+\beta+\gamma$,$L+\gamma+\alpha$ 各第二次结晶体积和固溶体混合物 $\alpha+\beta$,$\beta+\gamma$,$\gamma+\alpha$ 各体积划分开。最后一个固相面是划分第二次结晶体积和凝固的固溶体混合物 $\alpha+\beta+\gamma$ 体积的水平三角形平面,这就是无变量析出过程的低共熔固相面。

与相图中存在有七个固相面相对应。平面投影图上必被划分成七个相区:三个单相区、三个二相区和一个三相区。这七个相区分别是:a_1aa_2A,b_1bb_2B,c_1cc_2C 为 α,β,γ 的相区;a_1abb_1,b_1bcc_2,c_1caa_2 为 $\alpha+\beta$,$\beta+\gamma$,$\gamma+\alpha$ 的相区;abc 为 $\alpha+\beta+\gamma$ 的相区。若是考虑到晶体析出的先后次序,则还可以细分如图 1-2-155 所示的 15 个区域。

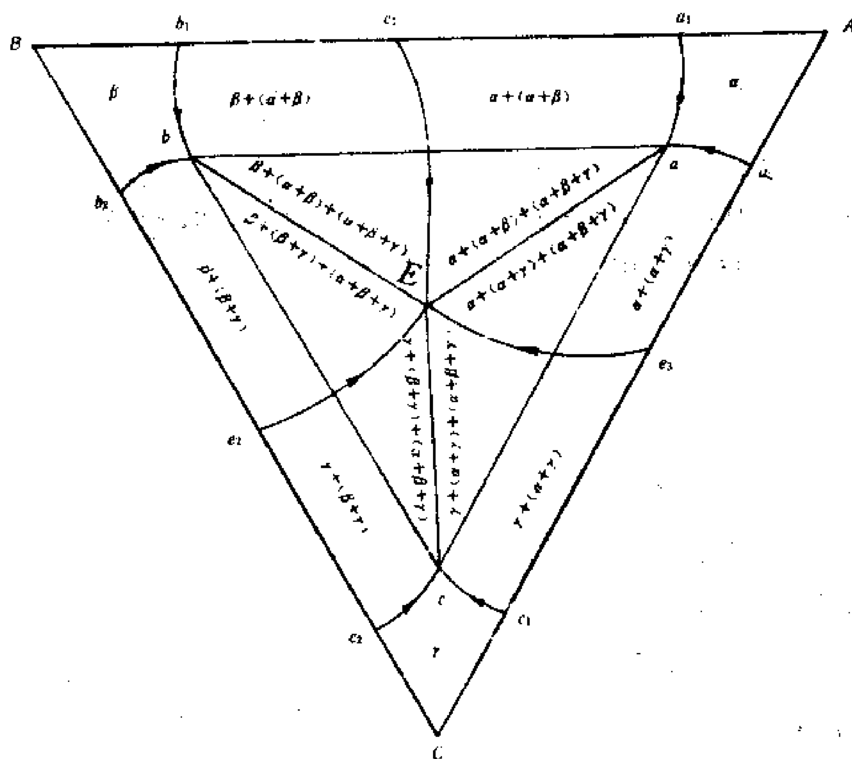


图 1-2-155

(2)析晶过程分析

以图 1-2-156 中 m 点的析晶过程为例。当组成为 m 的熔体冷却至液相面时,将有 α 固溶体析出,设其组成点为 S(S 点必在 α 相区)。继续冷却,液相组成将远离 α 而变化,旋转方向应符合 $T_A>T_B>T_C$,并且有液相路线 Sl_1 与直线 sm 相切于 m 点。固相的结晶行程,旋转方向也应符合 $T_A>T_B>T_C$。当液相组成到达界线 e_1E 的 l_1 时,液相同时对 $\alpha_1\beta$ 二相饱和,开始三相共存。这三相是 α、β、L,组成点分别是 α_1、β_1、l_1。当液相组成到达 l_2 点时,固相为 α_2、β_2 两点,固相总组成

点为 $\alpha_2\beta_2$ 连线上的 O 点。从杠杆规则可知 O、m、l_2 三点应在一条直线上。当液相组成到 E 点时，固相组成点是 a 和 b，固相总组成点是 K、E、n、K 三点应在一条直线上。在此点同时析出 α、β、γ 三相，L、α、β、γ 四相的组成不变，但液相量在减少，固相总组成沿 Km 直线变化。当固相总组成变化到 m 点时，表明液相干涸，析晶结束。凝固的最后产物是 $\alpha+\beta+\gamma$，析出晶体的先后次序是 α、$(\alpha+\beta)$、$(\alpha+\beta+\gamma)$，这是和图 1-2-155 所标相符。

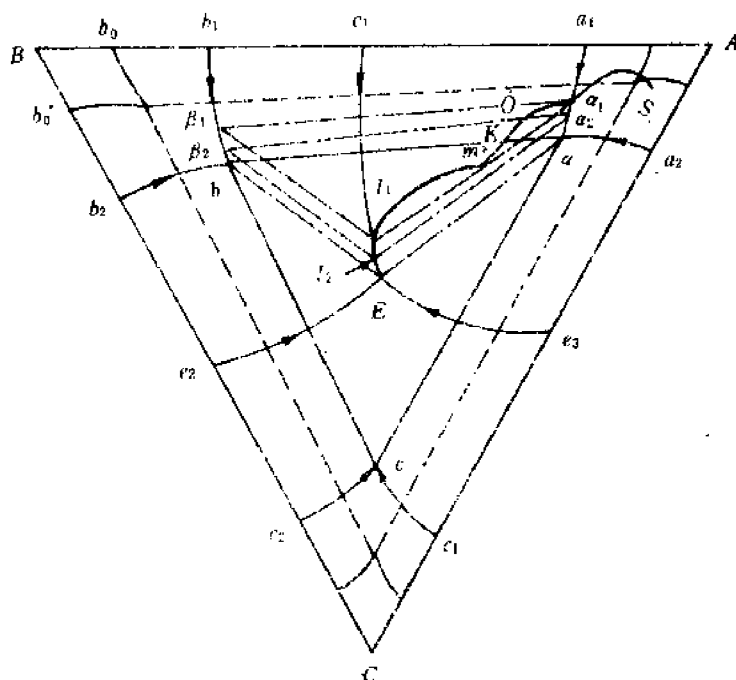


图 1-2-156

四、三元相图应用实例

(一)助熔剂法生长单晶

学习了三元相图之后，对为什么要采用助熔剂法生长单晶就很容易理解。所谓助熔剂法生长单晶就是将晶体的原成分在高温下溶解于低熔点助熔剂溶液内，形成均匀的饱和溶液，然后通过缓慢降温或其它办法，形成过饱和溶液，使晶体析出。我们以生长钇铁石榴石($Y_3Fe_5O_{12}$简称 YIG)单晶为例进一步理解这一方法的原理。在二元相图实例中已经提到过这个化合物，指出它是一个不一致熔化合物。并且对不一致熔化合物生长单晶比较困难的原因进行了比较详尽的讨论。但是对钇铁石榴石来讲生长的困难还不仅如此。它在未熔化前，在 1673K 时发生分解释放出氧气[1]。这就使得仅用二元系的熔体生长单晶极困难。从三元相图的知识启发人们加入第三种低熔组分，使 YIG 在较低的温度下出现液相。每一个组分和化合物都有自己的液相面。因此只要我们将配料点选择在 YIG 的液相面范围内，然后缓慢降温从而获得 YIG 单晶。1958 年 Nielsen 从加有第三组分 PbO 的熔体中生长出钇铁

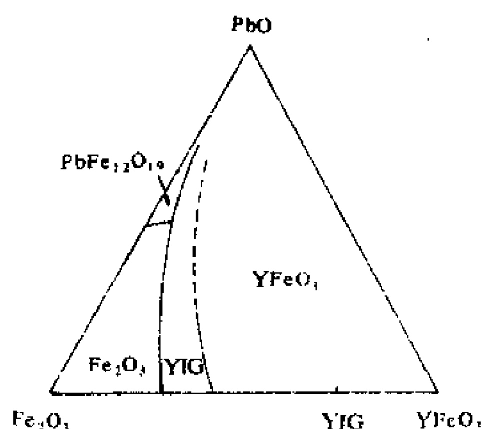


图 1-2-157 Fe_2O_3-PbO-$YFeO_3$ 部分三元相图[2]

石榴石(YIG)单晶。图 1-2-157 就是当时 Nielsen 使用过的三元相图,由于并没有对这个三元体系做全面的测定工作,只是做了与 YIG 晶体生长有关部分的工作,所以给出的相图是很不完整,界线的位置不够准确。

从相图可以看到 YIG 的液相面范围在其化合物组成点的左侧富铁区比较狭窄的一条。

正是因为液相面范围比较窄,所以当时 Nielsen 利用 PbO 做助熔剂生长的 YIG 单晶尺寸只有几毫米。根据三元相图中的知识,熔体冷却碰到液相面析晶后,液相组成也相应要发生变化。继续析晶,就要继续降温,而降温到一定程度液相路程就要碰到别的化合物的液相面(即界线)。这时第二种晶体开始析出,使单晶生长无法进行。所以液相面范围愈窄,析晶范围就愈小,单晶也愈不容易长大。为了得到大一些的 YIG 单晶,继 Nielsen 之后又有许多科学工作者利用掺硼等措施扩大了 YIG 液相面范围。详细情况有兴趣的读者可参阅文献[1]。

(二)一些电子陶瓷烧结范围窄的原因分析

滑石瓷是电子陶瓷中很重要的瓷种,一般用于无线电设备,如雷达、电视上常用它作绝缘零件。该种瓷具有低的损耗角正切 $tg\delta$,尤其是在高频下 $tg\delta$ 也小,这是一般电工陶瓷所不能胜任的。另外滑石瓷机械强度较高,线膨胀系数也不大,这就保证了与其它零件配合时的稳定性。但是这种瓷的烧结范围相当窄,在制备过程中烧成温度要求控制很严格。原因是什么呢?可以利用相图的知识来分析。滑石瓷从化学成分看主要是 MgO,Al_2O_3,SiO_2,因此,我们首先介绍一下 MgO-Al_2O_3-SiO_2 三元相图。

(1)MgO-Al_2O_3-SiO_2 三元相图

图 1-2-158 是这个相图的平面投影图,在该相图中有两个三元化合物:

$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ 堇青石,简写 $M_2A_2S_5$

$4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 假兰宝石,简写 $M_4A_5S_2$

4 个二元化合物:

$MgO \cdot SiO_2$ 原顽辉石,简写 MS

$2MgO \cdot SiO_2$ 镁橄榄石,简写 M_2S

$MgO \cdot Al_2O_3$ 尖晶石,简写 MA

$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 莫来石,简写 A_3S_2

9 个无变量点的性质(无变量点的性质是在划分好副三角形的基础上明确的):

1 点共熔点　$L \rightarrow SiO_2 + MS + M_2A_2S_5$

2 点转熔点　$L + A_3S_2 \rightarrow SiO_2 + M_2A_2S_5$

3 点转熔点　$L + A_3S_2 \rightarrow M_2A_2S_5 + M_4A_5S_2$

4 点转熔点　$L + MA \rightarrow M_2A_2S_5 + M_2S$

5 点共熔点　$L \rightarrow MS + M_2S + M_2A_2S_5$

6 点共熔点　$L \rightarrow M_2S + MgO + MA$

7 点转熔点　$L + Al_2O_3 \rightarrow MA + A_3S_2$

8 点双转熔点　$L + A_3S_2 + MA \rightarrow M_4A_5S_2$

9 点转熔点　$L + M_4A_5S_2 \rightarrow M_2A_2S_5 + MA$

各界线上温度下降方向可按连接线法则判断。

(2)析晶过程的分析

首先分析一个典型的滑石瓷配料点(图 1-2-159 中 Q 点)的析晶过程。从 Q 点所在位置可知是在 MS-SiO_2-$M_2A_2S_5$ 的副三角形中,析晶结束于 1 点,最后产物是 MS,SiO_2 和玻璃相

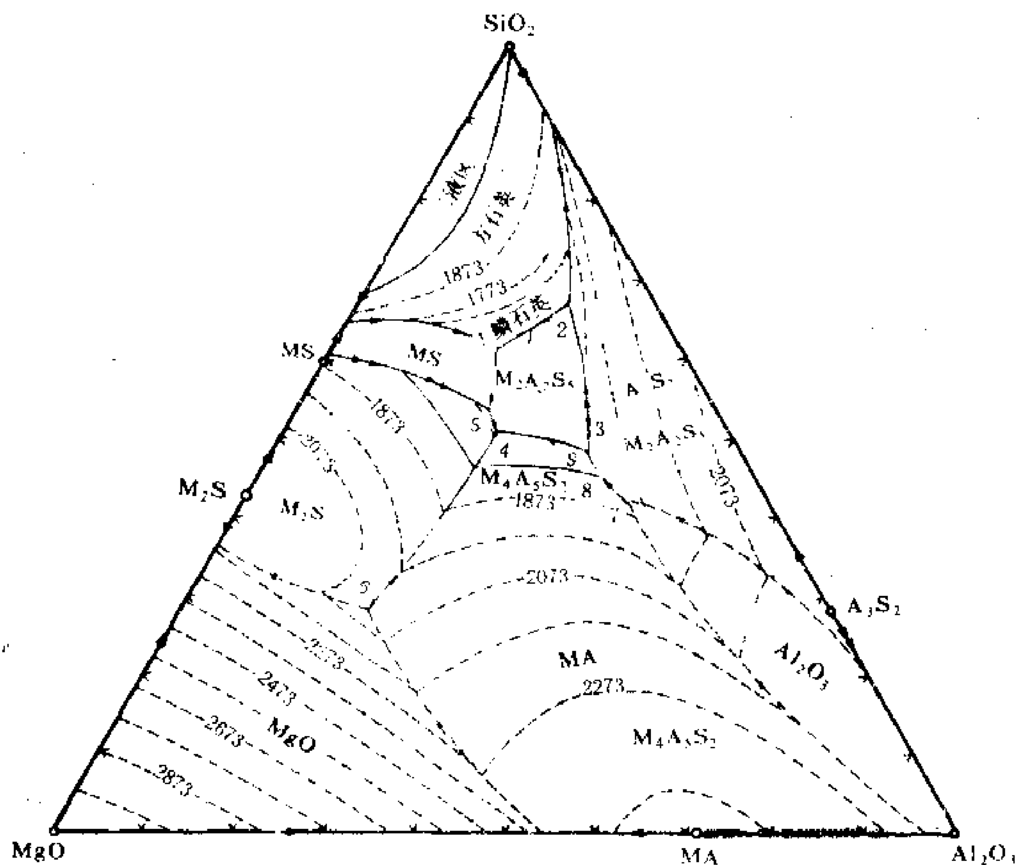
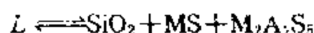


图 1-2-158

($M_2A_2S_5$ 是第三结晶相，一般情况是来不及析晶)。同时 L 点处在 SiO_2 的相区，第一次析晶是 SiO_2。温度冷却，碰到 SiO_2 和 MS 的界线后有 MS 析出。此界线用切线法则判断是共熔线，所以在界线上进行的是共熔反应 $L \to MS + SiO_2$，液相路程到达 1 点结束。1 点是共熔点反应式为：



$$L \rightleftharpoons SiO_2 + MS + M_2A_2S_5$$

陶瓷生产并不需要把配好的粉料全部熔化，而是将粉料先成型，干燥成所需形状的坯体，然后放入高温炉内烧成。在烧成时一般需要 35%的液相量就可使之烧结成瓷。若液相量达到 45%，则坯体就要发生变形。所以，我们在分析陶瓷烧结范围时，要把习惯的冷却析晶过程颠倒过来变成加热熔化过程。当组成为 L 的坯体加热至 1628K 时，开始有液相出现，但最大液相量只有 $\frac{Qx}{x_1}=14\%$。温度继续升高，液相量逐渐增大，组成沿 SiO_2—MS 的界线从 1 点往上移动。当移动到 K 点时(此点从等温曲线可知是 1733K)，从杠杆规则计算液相量是 35%，此时陶瓷坯体已开始烧结。当温度再继续升高到 H(1763K)液相量已达 45%。这说明 L 点的坯体烧结范围只有 30K 这个温度范围和日用瓷相比已是狭窄的了。

如果为了得到低损耗的块滑石瓷，则应以 M 点为坯料组成。用同样方法可以计算出烧结温度范围还不到 12K，所以，在生产这类电子陶瓷时往往要用电隧道窑严格控制烧成温度。

(三)BNN 的单晶生长

BNN 是铌酸钡钠的缩写符号，它的化学比分子式为 $NaBa_2Nb_5O_{15}$。这是一种钨青铜型结构的铁电体，具有相当高的非线性光学常数，光损耗少[3]。但是在早期生长出的这种单晶质量不高，有较严重的生长条纹，经过一段研究，发现这种生长条纹和 $LiNbO_3$ 单晶在不一致熔生长时

图 1-2-159

产生的原因是一样的。不过对于三种氧化物组成的 BNN 来说，确定一致熔融组分要比二元的 $LiNbO_3$ 困难的多。因为三元固溶体相图中的液相面和固相面是三维空间中的曲面，要做多次实验(差热分析、淬冷或 X-射线物相分析)才能确定下来。尽管如此，人们为了提高 BNN 单晶的质量仍然对 Na_2O-BaO-Nb_2O_5 三元相图做了大量工作。在 1970 年 K. G. Barraclough[4]确定了 BNN 固溶体同成分点是在 $z_{Na_2O}=7.2\%$，$z_{BaO}=42.2\%$，$z_{Nb_2O_5}=50.6\%$的位置上，这是和 $NaBa_2Nb_5O_{15}$的化学比不一致。图 1-2-160 示出 Na_2O-BaO-Nb_2O_5 三元相图人们感兴趣部分的情况。图中看出化学比和同成分点的位置是不一样的但相距并不远。从图中等温线的疏密程度可以知道在缺少 Na_2O 和过量 Nb_2O_5 的样品中存在很大的固溶度，而缺少 Nb_2O_5 的样品中只有有限的固溶度。

找到了同成分点之后，按此配料，拉出的晶体生长条纹基本消除了。

(四)Na_2O-CaO-SiO_2 系统相图

Na_2O、CaO、SiO_2 是建筑玻璃、器皿和瓶罐玻璃、中碱和高碱玻璃纤维的基本化学组成，因此从 1925 年就有人研究并发表了该相图的高硅部分。之所以研究基本上集中在高硅区有两个



图 1-2-160 Na_2O-BaO-Nb_2O_5 三元相图



图 1-2-161 Na_2O-CaO-SiO_2 系统高硅区 NS-S-CS 相图

原因：一是有实用意义的玻璃配料区均在高硅区；其二是 Na_2O 含量高的熔化化学活性高，造成研究上的困难。迄今为止所发表的相图均为 Na_2O-CaO-SiO_2 系统的一部分即 $Na_2O \cdot SiO_2$-

$CaO \cdot SiO_2$-SiO_2 相图。该相图于 1925 年 Morey 等开始，经 1930 年 Morey 本人修正，最后在 1972 年 Shahid 和 Glasser 对 NS-CS-S 相图进行修改和补充得到如图 1-2-161 所示的相图。

这个相图共有 9 个初晶区和一个液相分层区。相应的几个化合物的性质和熔点列于表 1-2-5，相图中共有 12 个三元无变点，其性质列于表 1-2-6。

表 1-2-5　NS-S-CS 系统中化合物的性质

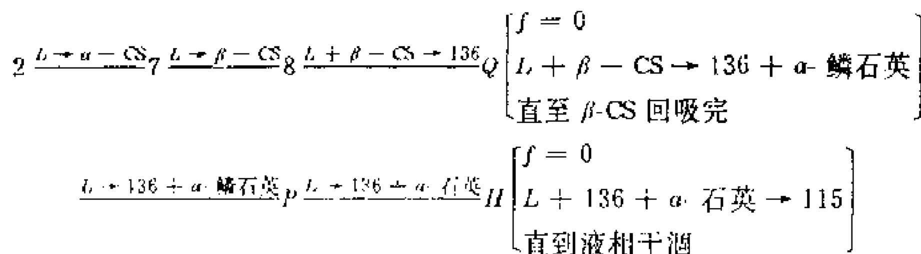
化合物	性质	熔点/K	化合物	性质	分解温度/K
$Na_2O \cdot SiO_2$(NS)(1 : 1)	一致熔融	1361	$2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$(2 : 1 : 3)	不一致熔	1414
$Na_2O \cdot 2SiO_2$(NS_2)(1 : 2)	一致熔融	1147	NC_3S_6(1 : 3 : 6)失透石	不一致熔	1320
$CaO \cdot SiO_2$(CS)硅灰石	一致熔融	1813	$3Na_2O \cdot 8SiO_2$(N_3S_8)(3 : 8)	不一致熔	1066
$Na_2O \cdot 2CaO \cdot SiO_2$($NC_2S_3$)(1 : 2 : 3)	一致熔融	1557	NCS_5(1 : 1 : 5)	不一致熔	1100

表 1-2-6　Na_2O-CaO-SiO_2 系统富硅部分的无变量点

图中点号	相平衡关系	平衡性质	平衡温度 T/K	组成		
				x_{Na_2O}/%	x_{CaO}/%	x_{SiO_2}/%
K	$L \rightleftharpoons NS+NS_2+N_2CS_3$	低共熔点	1094	37.5	1.9	60.7
L	$L+NC_2S_3 \rightleftharpoons NS_2+N_2CS_3$	双升点	1100	36.6	2.0	61.4
I	$L+NC_2S_3 \rightleftharpoons NS_2+NC_3S_6$	双升点	1058	25.4	5.4	69.2
J	$L+NC_3S_6 \rightleftharpoons NS_2+NCS_5$	双升点	1058	25.0	5.4	69.6
U	$L \rightleftharpoons NS_2+N_3S_8+NCS_5$	低共熔点	1028	24.4	3.6	72.0
V	$L \rightleftharpoons N_3S_8+NCS_5+$(S)(石英)	低共熔点	1028	22.0	3.8	74.2
H	$L+$S(石英)$+NC_3S_6 \rightleftharpoons NCS_5$	双降点	1100	19.0	6.8	74.2
P	α-石英 $\xleftarrow{L+NC_3S_6}$ α-鳞石英	晶型转变	1143	18.7	7.0	74.3
Q	$L+\beta-CS \rightleftharpoons NC_3S_6+S$	双升点	1308	13.7	12.9	73.4
R	$L+\beta-CS \rightleftharpoons NC_2S_3+NC_3S_6$	双升点	1308	19.0	14.5	66.5
T	$\alpha-CS \xleftarrow{L+\alpha\text{-鳞石英}} \beta$-CS	多晶转变	1383	14.4	15.6	73.0
S	α-CS $\xleftarrow{L+NC_2S_3} \beta$-CS	多晶转变	1383	17.7	16.5	62.8

图中示出了 2 点的析晶过程，由于 2 点处在 CS 的初晶区，故第一次析晶是 CS 相，又由于 2 点位于 136-115-SiO_2 的副三角形内，最终产物应为这三相，液相路程终结在这三相初晶区的交点 H。过程可表示如下：

液相路程



固相路程

CS —————— 9 —————— 10 ———————————————— 11 ———— 2

这个相图可以帮助我们确定合理的玻璃组成、熔制温度及玻璃结石分析。

众所周知，如果在玻璃中出现没有控制的析晶现象，这将是玻璃的一种缺陷，在宏观上破坏了玻璃的均一性，严重影响玻璃的外观、透光性、机械强度和热稳定性。相图可以帮助我们选择不易析晶的玻璃组成。实验结果证明位于界线或共熔点附近的玻璃组成是比较不易析晶，这是因为在界线上和低共熔点上的组成，其熔体在冷却时总是有两种以上的晶相同时析晶，但由于每一晶相都要将熔体中的结构基元按自己的结构方式排列，结果从熔体中结晶的过程中互相干扰，降低了每种晶体的结晶能力。图 1-2-162 是玻璃析晶能力随其化学组成和温度变化情况。从图中可以看出结晶能力最小的玻璃是 x_{Na_2O+CaO} 约等于 26%，x_{SiO_2} 为 74% 的那些组成点。这些组成恰分布在界线 QP 附近的狭长区域内。

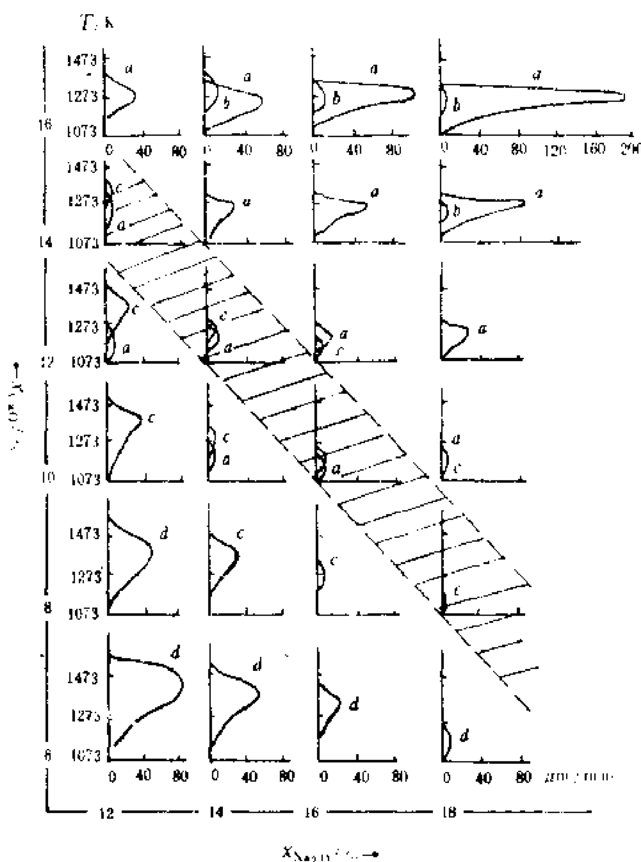


图 1-2-162　钠钙硅玻璃的结晶速度与组成温度的关系
a—硅灰石；b—假硅灰石；
c—方石英；d—相组成未指定

实验证明，在 QP 界线附近的玻璃组成中，当配料中 SiO_2 含量增加时，形成鳞石英、方石英（而不是低温稳定的石英晶体）等失透结石的可能性为多；CaO 含量增加时，容易出现硅灰石析晶产物；而在 Na_2O 的含量增加时，则析出失透石的可能性增大。从相图基本原理分析，这是由于组成点离开了 QP 界线分别进入了 SiO_2、CS 及 NC_3S_6 的相区，冷却时第一结晶相必然分别是 SiO_2、CS 及 NC_3S_6。熔制玻璃时，温度制度控制不好，一旦初晶相（或称第一结晶相）析出，要想再完全消除它是很困难的。此外，实际冷却过程，并不是平衡过程，以致一些多晶转变和转熔过程来不及进行，只有初晶相保留下来。若料粉混和很均匀，经鉴定，玻璃中出现上面论及的结石，可以适当降低配料中对应氧化物的数量，结石可以避免或减少。

当然，耐火材料的混入、熔化不够充分、混料不均匀都可能使玻璃中产生失透结石。结石的种类也不仅仅是上述三种。但该相图对玻璃生产的指导意义显然是很重要的。

(五)CaO-SiO₂-Al₂O₃ 相图

在水泥、玻璃、陶瓷、耐火材料，甚至炼铁等工业领域内，许多工艺产品的主要成分都是由 CaO、SiO_2、Al_2O_3 三组元所组成，因此，在这些工业领域内，无论是产品成分的设计、配料计算以及烧成工艺制度的制订等，CaO-SiO_2-Al_2O_3 三元相图都有着重要用处。图 1-2-163 中列举了一些制品的成分范围。

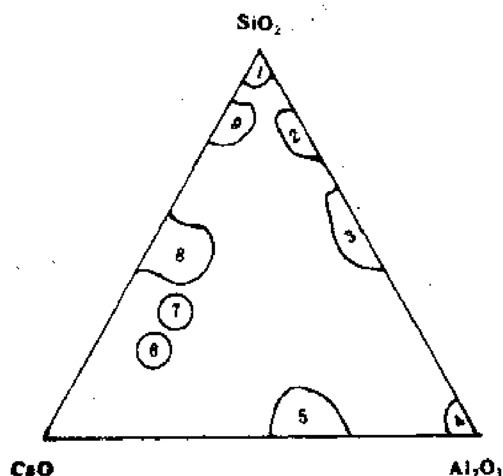


图 1-2-163

1. 硅砖成分区；2. 普通酸性耐火材料；3. 普通中性耐火材料；4. 刚玉质高级耐火材料；5. 铝酸盐水泥；6. 硅酸盐水泥；7. 碱性渣成分；8. 高炉渣成分；9. 硅酸盐玻璃

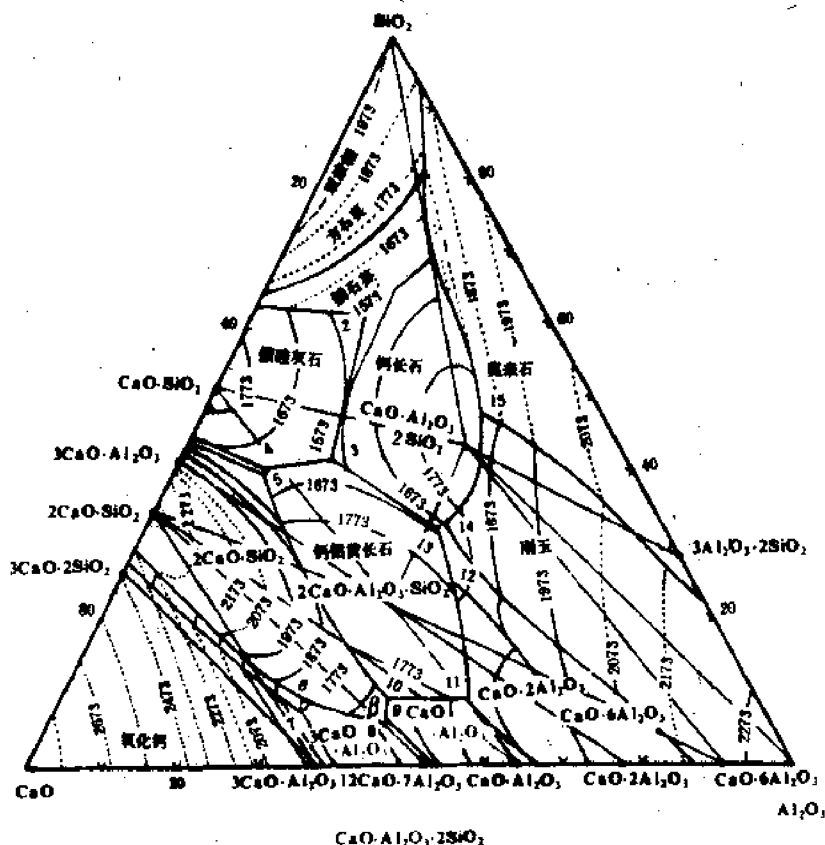


图 1-2-164 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统相图

该相图最早在是 1915 年由 Rankin 及 Wright 给出，以后又经 Grieg，Osborn 和 Muon 等人不断修正完善得到图 1-2-164 中所给出的相图。显然这是一个非常复杂的相图，作为相图阅读方法总结和综合练习，我们先讨论一下如何阅读此类较为复杂的实际相图。

第一步，确定图中所有一致熔和不一致熔化合物。一致熔化合物的特点是化合物的成分点位于该化合物的相区内；不一致熔化合物则相反，其成分点位于该化合物的相区外。据此，我们将系统中所有化合物的情况列于表 1-2-7 中。

表 1-2-7

	化合物	简略表示	名称	性质	熔点或分解温度/K
1	$CaO \cdot SiO_2$	CS	硅灰石	一致熔	1821
2	$2CaO \cdot SiO_2$	C_2S	正硅酸钙或硅酸二钙	一致熔	2403
3	$12CaO \cdot 7SiO_2$	$C_{12}A_7$		一致熔	1665
4	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	A_3S_2	莫来石	一致熔	2123
5	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	CAS_2	钙长石	一致熔	1830
6	$CaO \cdot Al_2O_3$	CA		一致熔	1873
7	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	C_2AS	钙铝黄长石	一致熔	1869
8	$3CaO \cdot 2SiO_2$	C_3S_2	硅钙石	不一致熔	1737
9	$3CaO \cdot SiO_2$	C_3S	硅酸三钙	不一致熔	2423
10	$3CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A		不一致熔	1812
11	$CaO \cdot 6Al_2O_3$	CA_6		不一致熔	2103
12	$2CaO \cdot Al_2O_3$	C_2A		不一致熔	2035

每个化合物都有一个相区（即初晶区），再加上三个组元，应该有 15 个相区（未计及二液区及多晶转变的区域）。

第二步，把相邻相区化合物的成分点用直线联起来，然后用连结线规则来确定各分界线温度下降方向，并用箭头标出。再用切线规则确定各分界线的性质，用单箭头表示低共熔线，用双箭头表示转熔线。

第三步，根据各无变量点与相应副三角形的位置关系，确定各无变量点的性质。重心位置者为共熔点，交叉位置者为转熔点，共轭位置者为双转熔点。现将各点的性质按图 1-2-164 中的标号列于表 1-2-8 中。

表 1-2-8　$CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统中三元无变点的性质

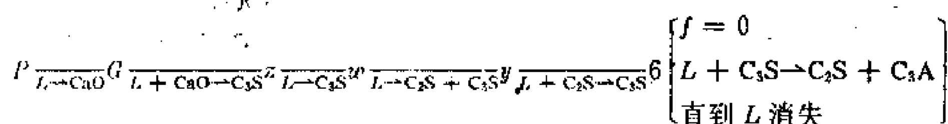
图上点号	相平衡关系	平衡性质	平衡温度 K	组成		
				$x_{CaO}/\%$	$x_{Al_2O_3}/\%$	$x_{SiO_2}/\%$
1	$L \rightleftharpoons$ 鳞石英 $+CAS_2+A_3S_2$	低共熔点	1618	9.8	19.8	70.4
2	$L \rightleftharpoons$ 鳞石英 $+CAS_2+\alpha\text{-}CS$	低共熔点	1443	23.3	14.7	62.0
3	$L \rightleftharpoons CAS_2+C_2AS+\alpha\text{-}CS$	低共熔点	1538	38.0	20.0	42.0
4	$L \rightleftharpoons C_2AS+C_3S_2+\alpha\text{-}CS$	低共熔点	1583	47.2	11.8	41.0
5	$L+\alpha\text{-}CS \rightleftharpoons C_3S_2+C_2AS$	转熔点	1588	48.2	11.9	39.9
6	$L+C_3S \rightleftharpoons C_3A+\alpha\text{-}C_2S$	转熔点	1728	58.3	33.0	8.7
7	$L+CaO \rightleftharpoons C_3S+C_3A$	转熔点	1743	59.7	32.8	7.5
8	$L \rightleftharpoons \alpha\text{-}C_2S+C_3A+C_{12}A_7$	低共熔点	1608	52.0	41.2	6.8
9	$L \rightleftharpoons \alpha\text{-}C_2S+CA+C_{12}A_7$	低共熔点	1608	49.5	43.7	6.8
10	$L+C_2AS \rightleftharpoons \alpha\text{-}C_2S+CA$	转熔点	1653	48.3	42.0	9.7
11	$L \rightleftharpoons C_2AS+CA+CA_2$	低共熔点	1773	37.5	53.2	9.3
12	$L+CA_2 \rightleftharpoons C_2AS+CA_6$	转熔点	1748	31.2	44.5	24.3
13	$L \rightleftharpoons CAS_2+C_2AS+CA_6$	低共熔点	1653	29.2	39.0	31.8
14	$L+\alpha\text{-}Al_2O_3 \rightleftharpoons CA_6+CAS_2$	转熔点	1768	23.0	41.0	36.0
15	$L+\alpha\text{-}Al_2O_3 \rightleftharpoons CAS_2+A_3S_2$	转熔点	1785	15.6	36.5	47.9

经过上述处理后，将看到每个副三角形中的相图类型就比较简单，当我们把注意力集中在一些重要无机材料配方时，对深入分析提供了许多信息和方便。举例如下：

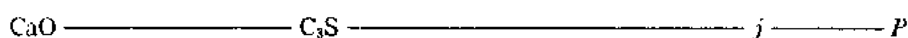
(1)水泥成分的选择：

硅酸盐水泥是以矾土和石灰石为主要原料，在 1573～1723K 温度下烧结而成。根据水泥水化的研究，硅酸盐水泥主要依靠的是 C_3S 晶相的水硬性质，使水泥制品具有较好的机械强度。而游离 CaO 的增加则会使水泥安定性不良，故硅酸盐水泥的配方不应在 $CaO\text{-}C_3A\text{-}C_3S$ 的副三角形内，而应在 $C_3S\text{-}C_3A\text{-}C_2S$ 的副三角形内。最后产物除 C_3S 外还有 C_2S 和 C_3A。C_2S 水硬性较弱而且凝固较慢，但熔点很高。C_3A 水硬性也较弱，但凝固较快，需要适当搭配。通常 C_3S 含量不应小于 60%，C_2S 约 20%，C_3A 约 10%～15%。考虑到不平衡结晶，出现包晶反应还可能有少量的 $C_{12}A_7$ 出现。为了深入讨论，先分析图 1-2-165 中 P 点的析晶过程。该点是硅酸盐水泥熟料的组成点之一。析晶过程表示如下：

液相路程



固相路程



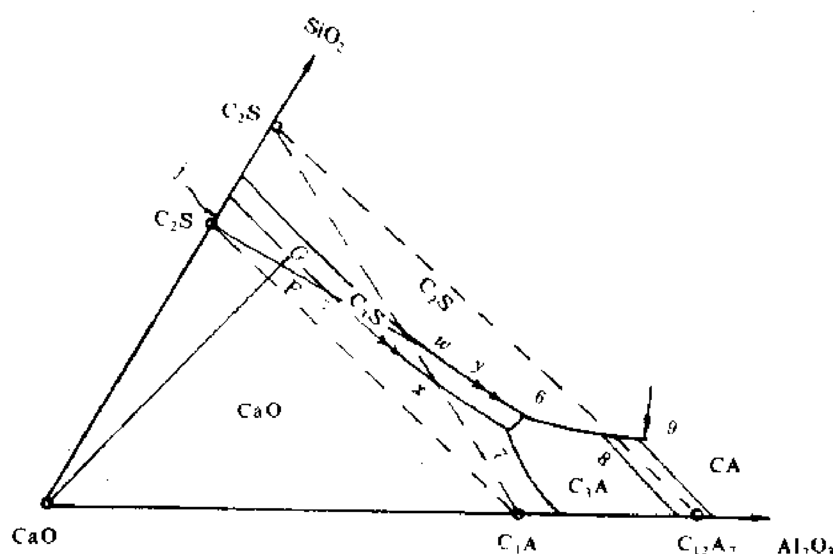


图 1-2-165　P 点析晶过程

注：图中①C_3S、P、z、w 在一条直线上；②ì、P、6 在一条直线上；③过 C_3S 组成点向 C_3S 与 C_3S 界线做切线得切点 y；向 C_3S 与 CaO 界线做切线得切点 z。

实际生产水泥时并没有全部融熔而是部分融熔（最高烧成温度时，液相量约 30%），尽管如此，上述析晶过程的讨论对我们仍有重要启示，这就是在 6 点处是一个转熔反应，在该点停留的时间愈久，C_3S 被回吸的愈多。所以当从最高温度降到 6 点温度时，进行快速降温，使转熔反应来不及进行，产物中的 C_3S 含量可达 70%以上，有利于提高硅酸盐水泥的产品质量。

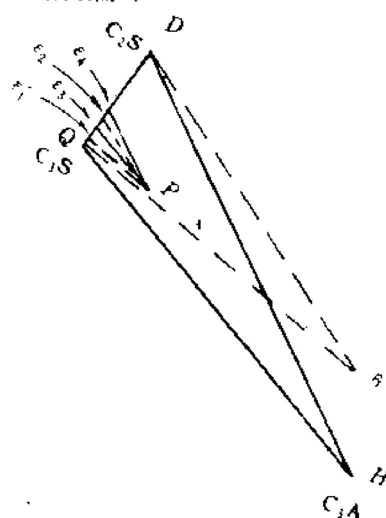


图 1-2-166

如果要定量计算一下，在 6 点处转熔过程中回吸 C_2S 的量是多少，可按下方法计算（参见图 1-2-166）。过点 P 做 DH 的平行线 ε_4-P，作 QH 的平行线 ε_3-P。再过 P 点作 $D6$ 的平行线 ε_2-P，作 $Q6$ 平行线 ε_1-P。于是有：

刚到达 6 点时：

$$熔体量\ x=\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{DQ}=12.8\%$$

$$x_{C_3S}=\frac{\varepsilon_2 D}{DQ}=71.2\%$$

$$x_{C_2S}=\frac{\varepsilon_1 Q}{DQ}=16\%$$

在 6 点转熔结束时：

$$x_{C_3A}=\frac{\varepsilon_3\varepsilon_4}{DQ}=10.7\%$$

$$x_{C_3S}=\frac{\varepsilon_4 D}{DQ}=65.2\%$$

$$x_{C_2S}=\frac{c_3Q}{DQ}=24.1\%$$

在 6 点回吸的 C_3S 量是 71.2%－65.2%＝6%。

在 6 点回吸的 C_3S 量加上刚到 6 时全部液相量(12.8%＋6%＝18.8%)恰好等于在 6 点时转熔过程中产生的 C_2S 量和 C_3A 量之和(8.1%＋10.7%＝18.8%)。

如果配料点再向 C_3S 组成点靠近些，在最终产物中 C_3S 的含量可以更多些，但是从相图上可以看出，要出现 30%的含量的温度将提高许多，也就是烧成温度要提高，这对节能、回转窑寿命均不利。

从相图上看，上述硅酸盐水泥烧成温度远在 1573～1723K 之上。这是由于实际生产中由于矾土带入较大量的 Fe_2O_3，使烧成温度大大降低。更进一步地研究硅酸盐水泥生产应该参考 CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3 四元相图。

铝酸盐水泥以低铁铝矿加石灰石为原料，经仔细配料，烧至高温，冷却磨细成水泥熟料。铝酸盐水泥具有快硬、高强、耐温及抗硫酸盐腐蚀等优点，因而得到人们重视和广泛应用。

铝酸盐水泥主要依靠成品中 CA、CA_2、$C_{12}A_7$ 等晶相的水硬性，使制品具有机械强度。其中 CA 有较强水硬性，CA_2 水硬性较弱。$C_{12}A_7$ 水硬性也较弱但具有速凝性质，初凝只要 3～5min，终凝 15～30min。因此，这三种晶相适当配合可使制品既有较好的机械强度，又有合乎要求的凝相速度。以上分析决定了该水泥配方必在 CA 相区附近。更具体的位置根据相图分析如下(参考图 1-2-167)。

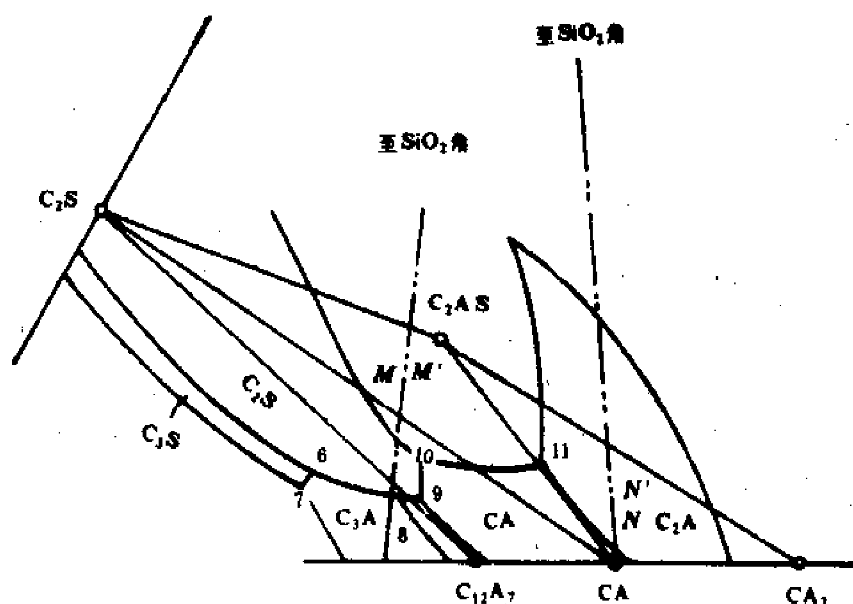


图 1-2-167 与铝酸盐水泥有关局部相图

设配料点 N 在 CA-CA_2-C_2AS 的副三角形内。最终产物必为 CA、CA_2 和 C_2AS 三相。若提高该配料中 SiO_2 含量如图 1-2-167 中从 N 提高到 N'。显然在产品中 CA 相减少，而 CA_2 相及 C_2AS 相增加。由于 C_2AS 在室温下没有水硬性，在高温下又易熔化，故 C_2AS 相增加的结果，既降低了低温强度又降低了水泥在高温下的耐火度。

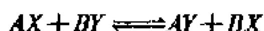
若配料成分点在副三角形 C_2S-CA-C_2AS 内如图 1-2-167 中 M 点。增加配料中 SiO_2 含量由 M 提高到 M'，显然最终产物中 CA 也减少，C_2AS 和 C_2S 增加，其中 C_2AS 增加得更多，也是没有好处。由此可见，在铝酸盐水泥配料中应限制 SiO_2 配入量，通常不超过 7%。

当增加配料中 CaO 含量，降低 Al_2O_3 含量时，水泥成分就进入 CA-C_2S-$C_{12}A_7$ 的副三角形内。同样可看到，最终产物中 $C_{12}A_7$ 增加，CA 减少。由于 $C_{12}A_7$ 有速凝性质且降低水泥荷重软化点，对施工和使用不利。再由相图中等温线分布也可看出，随着 Al_2O_3 含量降低，水泥耐火度也随之降低。所以，铝酸盐水泥中 CaO 配入量不应过高，一般在 20%～40%范围[13]。

第四节　三元交互系统相图

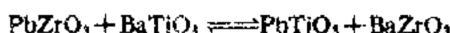
一、基本概念和物质的量表示法

设想有两个无共同离子的盐 AX 和 BY，它们发生了如下置换反应：



$$AX + BY \rightleftharpoons AY + BX$$

由这样的盐构成的体系就是交互体系。实际例子是很多的，如压电、铁电材料中：

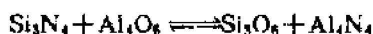


$$PbZrO_3 + BaTiO_3 \rightleftharpoons PbTiO_3 + BaZrO_3$$



$$PbTiO_3 + SrZrO_3 \rightleftharpoons PbZrO_3 + SrTiO_3$$

在氮化物陶瓷中



$$Si_3N_4 + Al_4O_6 \rightleftharpoons Si_3O_6 + Al_4N_4$$

上述反应式中，反应前后均为两个不具共同离子的盐对。我们把交互体系中两个没有共同离子的但能进行置换反应的盐称为交互盐对。

从表面上看，容易把这种体系看作四元体系，因为构成这种体系有四种盐。然而，正如我们在第一章中已讨论过的，这种体系由于发生一个置换反应，其组分数等于其中实有物质的数目减去有这些物质参加的独立化学反应数目即 4－1＝3，所以称为三元交互体系。

这种系统可用正方形的相图来表示。但需用下面的方法表示体系的组成，即使各阳离子的物质的量分数之和等于各阴离子的物质的量分数之和，并都等于一个恒定值。从图 1-2-168 看就是：

$$x_{Li^+} + x_{K^+} = 1, x_{Cl^-} + x_{F^-} = 1$$

式中 x_{Li^+}、x_{K^+} 分别为 Li^+ 和 K^+ 的物质的量分数；x_{Cl^-}、x_{F^-} 分别为 Cl^- 和 F^- 的物质的量分数。在正方形中的任一点的组成表示法可以通过该点（如图 1-2-168 中的 P 点）作各边的垂直线，与边的交点 G 和 H 把各边分成两段。其中 a 段表示 x_{Li^+}，b 段表示 x_{K^+}；u 段表示 x_{Cl^-}，v 表示 x_{F^-}。

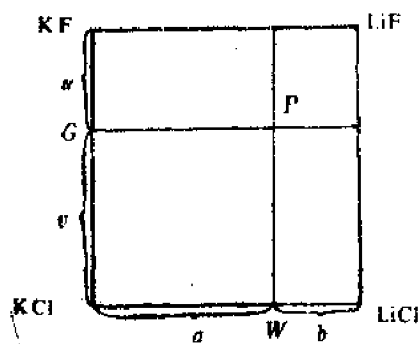
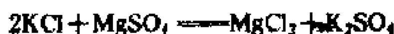


图 1-2-168

如果参加系统的盐价数不同，为了能保持正方形，每个角上化合物正离子的电价应相等，负离子的电价也应相等。例如：



$$2KCl + MgSO_4 \rightleftharpoons MgCl_2 + K_2SO_4$$

对于 K^+ 和 Cl^- 离子应该用双倍值才能满足上述要求。

二、相图的构成及析晶过程分析

（一）相图的构成

除了正方形和物质的量表示法上有些区别外，在绘制这类相图时其余各步骤和绘制普通三元相图时所用的方法完全相同：在垂直于组成正方形图的各垂线上标出各相当温度，并通过得到的各点连成曲面。这些曲面及位于其间的各体积就形成了空间图形，这就是这类相图的立体图。上部为液相面包围着，这液相面包括若干曲面，这些曲面是各组分以及由它们生成的化

合物的第一次结晶区，空间图的下部为固相面包围着，在无固溶体的情况下，此固相面包括位于不同高度的各水平面。在液相面和固相面之间有第一次结晶体（或区域）和第二次结晶体。其划分方法和普通三元立体相图中的情况相同。

上述立体图同样也可以投影在底部的平面上。即引一系列水平等温平面，并将这些平面与空间图中的各液相面的交线（恒温线）投影在正方形组成图上得到如图 1-2-169 所示的三元交互体系的正方形相图。所得到的平面图具普通三元体系相图的许多几何性质：如杠杆规则、重心规则以及连结线规则（判断界线温度下降方向的规则）。同样也有低共熔点、转熔点、双转熔点以及共熔界线和转熔界线。

在图 1-2-169 中界线把图形分成四个相区，分别代表四个顶角 AX、BX、AY、BY 的结晶区。图中，对角线 AX—BY 把图形分成两个三角形：BX—BY—AY 和 BX—AY—AX。这两个三角形具有三元体系相图的一切要素。

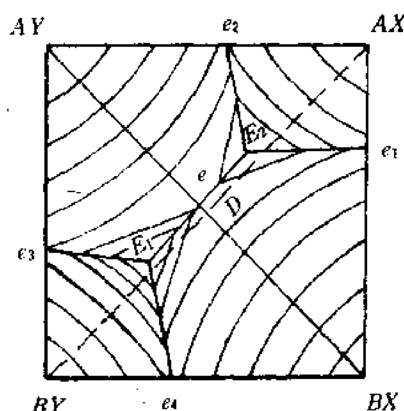


图 1-2-169

若过 AY 和 BX 作一个垂直底面的平面，这个平面和立体图相截的截面实际上可以看成一个二元相图。用 AY 和 BX 两盐构成任意组成的混合物，熔融后冷却，最后会得到 AY 和 BX 两盐的机械混合物，而且 e 点是这个二元体系的低共熔点。沿另一对角线 AX—BY 所作的截面不是一个二元体系。因为 AX 和 BY 两个相区之间根本没有公共的相界线。在 AX 和 BY 连线上任一点 D 的混合物，经过熔化和冷凝过程，在第一次析晶既不是 AX，也不是 BY，而是 BX。最终产物是 AY，BX 和 AX。

在图 1-2-169 中我们把 AY—BX 这条对角线称为稳定的对角线，因为由这个对角线的两个端点所表示的两个盐，其混合物是稳定的。若在没有得到确切的相图之前能否事先判断一下哪一对盐稳定呢？1954 年，Ramberg 针对不同的正负离子，总结了一种经验规律，叫做 Ramberg 规则，有以下四条[8]：

①正、负离子电价都相同时，半径大的正离子与半径大的负离子结合。半径小的正离子与半径小的负离子相结合。例如 K^+、Li^+、Cl^-、F^- 都是一价，而 $R_K > R_{Li}$，$R_{Cl} > R_F$，所以应结合成 KCl + LiF，而不结合成 KF + LiCl。

②电价不同时，则高价离子与高价离子结合，低价离子与低价离子结合。例如 Mg^{2+}、Li^+、O^{2-}、F^- 则应结合成 MgO + LiF。

③正离子电价相同而负离子电价不同，则小的正离子与高价的负离子结合。例如 Li^+、Na^+、O^{2-}、F^- 应结合成 Li_2O + NaF。

④正离子电价不同而负离子电价相同时，则高价的正离子与小的负离子结合。例如 Mg^{2+}、Li^+、O^{2-}、S^{2-} 应结合成 MgO + Li_2S。

（二）析晶过程分析

图 1-2-170 的相图中 P 点是 AY、AX、BY 三个盐的相区之交点，但不在这三个盐的组成点连成的三角形内，所以是一个转熔点。我们分析这个相图中 m 点的析晶过程。当组成为 m 的混合物熔融后冷却至液相面，第一次析晶出 AY。液相路线背离 AY 沿 mn 变化，到达 n 点后同时对 AY 和 AX 二者饱和。所以第二次析晶是同时析出 AY 和 AX 两种晶体。液相路程沿界线 e_2P 变化，当到达 P 点后出现转熔反应：



$$L_P + AY \xrightarrow{冷却} AX + BY$$

当固相组成从 D 变化到 W 时，说明 AY 转熔完毕而液相还有剩余。液相路程还要沿 PE 界线变化直至低共熔点 E。在 E 点同时析出 AX、BY、BX，三个晶体直到液相干涸，最后产物是 AX、BY、BX。

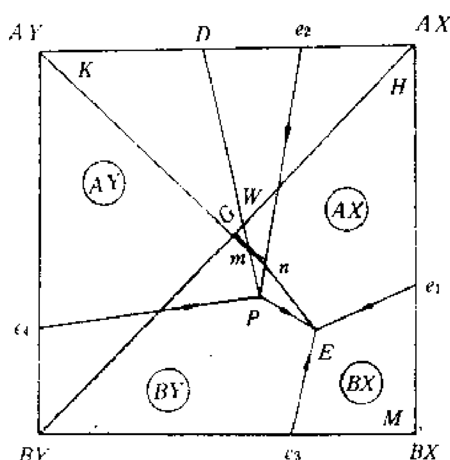


图 1-2-170

从上可以看出结晶终结点仍以原始点位置来决定。原始组成点所在的三角形，其三顶点的成分最终必然包含在冷却产物之中，因此必须在这三个组成相区相互交点（无变量点）上终结。

三、在铁电、压电材料上的应用

在有关铁电、压电材料的文献和书籍中，我们常常可以看到如图 1-2-171 那样的相图，这类相图可称为三元交互系统的固态相变图。前面我们只讨论了三元交互系统的立体相图中，液相面到固相面一段的情况，实际上在固相面之下往往还有变化。其一是随温度变化置换固溶体固溶度的变化。其二是随温度变化还要发生相变。这些是人们在制备铁电和压电材料时比较关心的问题。在文献中见到的不同温度下的固态相变图，就是为了反映上述情况的。当然，固相面以下的固溶度变化，以及是否发生相变，必须观察几个不同温度的等温截面之后才能清楚。图 1-2-171(a)、(b)二张相图都是在室温下的等温截面。单是一个等温截面能说明什么问题呢？它说明这几种化合物的各种配方冷却到室温时形成铁电体的范围在哪里。这点很重要，因为有时为了改变居里点或改进其它性能，经常采用调整配比的方法。例如当 Sr^{2+} 取代 Pb^{2+} 时，Sr^{2+} 物质的量分数每增加 0.01 可使居里点下降 9.5K。从图 1-2-171(a)相图可知，Sr^{2+} 取代 Pb^{2+} 是有一定限度的。因为当 Sr^{2+} 过多时配方就进入了顺电相的范围内了。又如在 $PbTiO_3$-$PbZrO_3$ 二元系中 F_T 和 F_R 之间的界线称为准同型相界。当锆钛原子比例数量在这个界线附近时（约 53/47）晶胞参数将发生演变。在钛锆酸铅陶瓷（简称 PZT）中钛锆比接近 53/47 时在物理性能上也出现一些“异常”现象。例如机电耦合系数 K_P 和介电常数都出现最大值，而机械品质因数 Q_m 则表现为最小值。之所以这样是由于准同型相界处组成的晶体结构属于四方—三方两相过渡的特殊情况。四方、三方两种结构同时存在，在电场或外力作用下容易发生相变，即从四方相转变到三方相，或从三方相转变到四方相[11]。这有利于铁电活性离子（如钛离子）的迁移和极化。因而在这种结构状态介电常数（它部分地反映了电场作用下离子位移的影响）以及 K_P（反映了机械能与电能之间转换的难易）能够达到最大。

由于准同型相界处的组成使铁电活性离子容易迁移，所以电畴运动就比较容易，能量的机械损耗大（或者说内摩擦大），因而 Q_m 值就小。图 1-2-171(a)中 F_T 和 F_R 的界线表明加入 Sr^{2+} 之后准同型相界变化情况。当 Sr^{2+} 取代 Pb^{2+} 时界线先是偏向 $PbZrO_3$，随着 Sr^{2+} 的增加，逐渐偏向 $PbTiO_3$。这样当配方中添加 Sr^{+} 离子后如何调整锆钛比，以保证高的介电常数和机电耦合系数提供了指导作用。

图 1-2-171 中符号所代表的含意如下：

F——铁电相；A——反铁电相；T——四方晶相；P——顺电相；R——三方晶相；O——斜方晶相；C——立方晶相。

四、在 Si-Al-O-N 系统中的应用

目前国际上用“Sialons”这个缩写字来代表 Si-Al-O-N 系统。Si-Al-O-N 系统相图的研究是

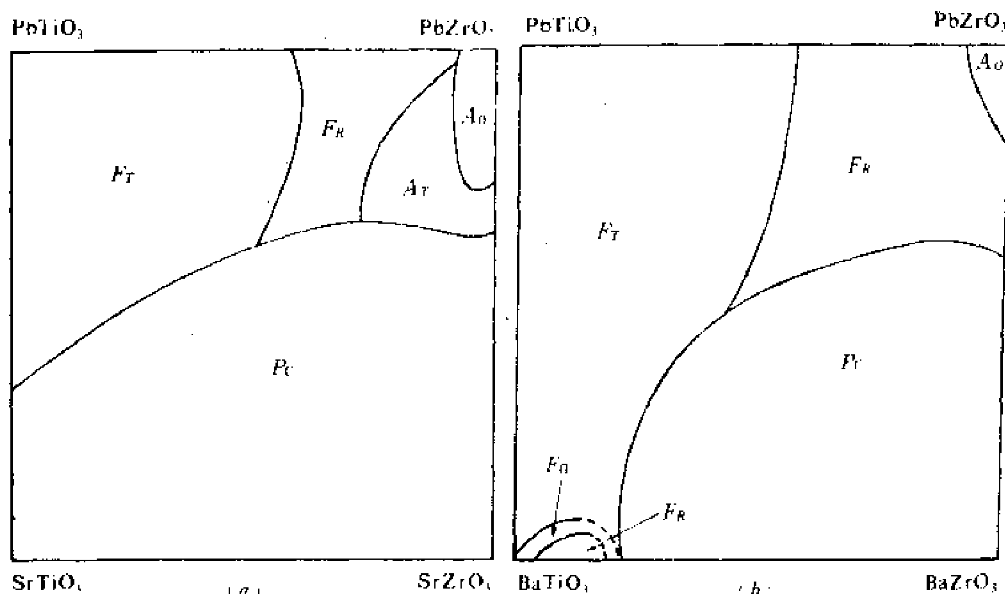


图 1-2-171

在氮化硅陶瓷出现和发展的基础上开始的，氮化硅是正在被发展为气轮机和其它高温工程材料应用的特种陶瓷之一。它优良的综合性能——高强、耐磨、高分解温度、抗氧化能力，出色的热冲击，低摩擦系数和抗环境污染——吸引了许多材料科学工作者去研究它。最早将它做为工程材料是在 1959 年 Parr 等人[8]。这种材料的制备是有一定困难的，主要困难之一是氮化硅为共价键固体，自扩散系数非常小，所以纯氮化硅不能仅仅用焙烧被烧结到最大致密度。若要通过扩散烧结，则温度要提的相当高，以致出现氮的明显分解压。目前常用反应烧结、热压烧结和无压烧结。

在反应烧结时，通常是用 Si_3N_4、AlN、Al_2O_3 三种化合物混合进行。当然用 Si_3N_4、SiO_2、AlN 三种化合物也可调整到相图的同一位置，但效果却不如前者，而且烧结过程显得复杂和不好理解[9]。为了搞清烧结机理，迫使人们对 Si_3N_4-AlN-SiO_2-Al_2O_3 系统进行研究。通过对相图的研究人们对二种烧结过程不同的原因才算搞清[9]。下面介绍一下这个相图的研究、演变过程和该相图对理解反应烧结所起的作用。

人们为了解决氮化硅瓷烧结的困难，开始时是按照以往的经验加入一些添加剂，随之出现了各种复杂的相关系（之所以出现复杂的情况是由于氮化物的结构和硅酸盐结构有许多相似之处，置换的范围非常广）。以致 1973～1974 年间 Jack 和 Oyama 研究发表的相图都有错误[8]。直到 1975 年由 L. J. Gauckler 发表的第一个 Si_3N_4-AlN-SiO_2-Al_2O_3 才算是比较正确。这里还有一个表达过程的演变，开始就在 Si-Al-O-N 四元系统中按原子比做出一个 Si_3N_4-SiO_2-Al_2O_3-AlN 截面，结果是不规则四边形。后来采用了三元交互系统中物质的量分数表示组成的方法，并为了保持四角等电荷，规定四个基本单元是$\frac{Si}{4}$、$\frac{N}{3}$、$\frac{Al}{3}$、$\frac{O}{2}$，这样才得到 Si_3N_4-SiO_2-Al_2O_3-AlN 三元交互系的正方形截面（如图 1-2-172）。为了便于理解，进一步解释如下：

因为 $n=\frac{m}{M}$，（式中 n 代表物质的量，m 代表物质的质量，M 代表摩尔质量）。以 Si 和 N 形成的 Si_3N_4 为例，在 Si_3N_4 中 Si 的物质的量分数（基本单元是$\frac{Si}{4}$）应是：

$$x_{Si}=\frac{n_{Si}}{n_{Si}+n_{N}}=\frac{\frac{3Si}{\frac{Si}{4}}}{\frac{3Si}{\frac{Si}{4}}+\frac{4N}{\frac{N}{3}}}=\frac{12}{24}=0.5$$

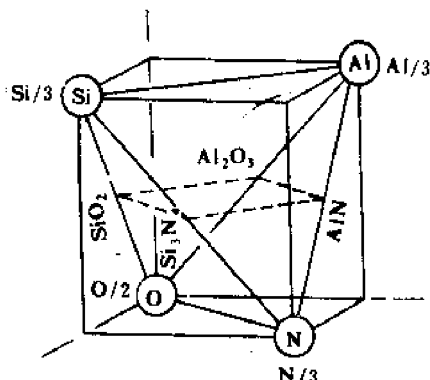


图 1-2-172

在 Si_3N_4 中 N 的物质的量分数（基本单元是$\frac{N}{3}$）应是：

$$x_{N}=\frac{n_{N}}{n_{Si}+n_{N}}=\frac{\frac{4N}{\frac{N}{3}}}{\frac{3Si}{\frac{Si}{4}}+\frac{4N}{\frac{N}{3}}}=\frac{12}{24}=0.5$$

从而可以看到按这种方法表示组成 Si_3N_4 正好落在四元系一边的中点，用同样方法可以证明 Al_2O_3、AlN、SiO_2 也在另外三个边的中点上，这样必然得到的是正方形截面。

同样为了保持 Si_3N_4-SiO_2-Al_2O_3-AlN 三元交互系中四个顶角等电荷，四个化合物写成


Si_3N_4-$3SiO_2$-4AlN-$2Al_2O_3$。

下面举一实例进一步说明该种相图的组成表示方法。例如，在 Si_3N_4-$3SiO_2$-$2Al_2O_3$-4AlN 三元交互系中，有一配料是 $7Si_3N_4\cdot 4AlN\cdot 4Al_2O_3$，求在该相图中的具体位置（以$\frac{Si}{4}$、$\frac{N}{3}$、$\frac{Al}{3}$、$\frac{O}{2}$为基本单元）：

$$x_{Al}=\frac{\frac{4Al}{\frac{Al}{3}}+\frac{8Al}{\frac{Al}{3}}}{\frac{4Al}{\frac{Al}{3}}+\frac{21Si}{\frac{Si}{4}}+\frac{8Al}{\frac{Al}{3}}}=\frac{12+24}{12+84+24}=\frac{36}{120}=0.3$$

$$x_{O}=\frac{\frac{12O}{\frac{O}{2}}}{120}=\frac{24}{120}=0.2$$

$$x_{N}=\frac{\frac{28N}{\frac{N}{3}}+\frac{4N}{\frac{N}{3}}}{120}=\frac{84+12}{120}=\frac{96}{120}=\frac{16}{20}=\frac{8}{10}=0.8$$

$$x_{Si}=\frac{\frac{21Si}{\frac{Si}{4}}}{120}=\frac{84}{120}=0.7$$

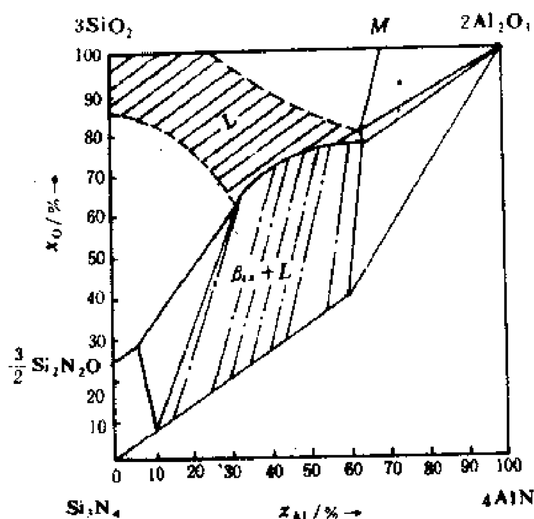
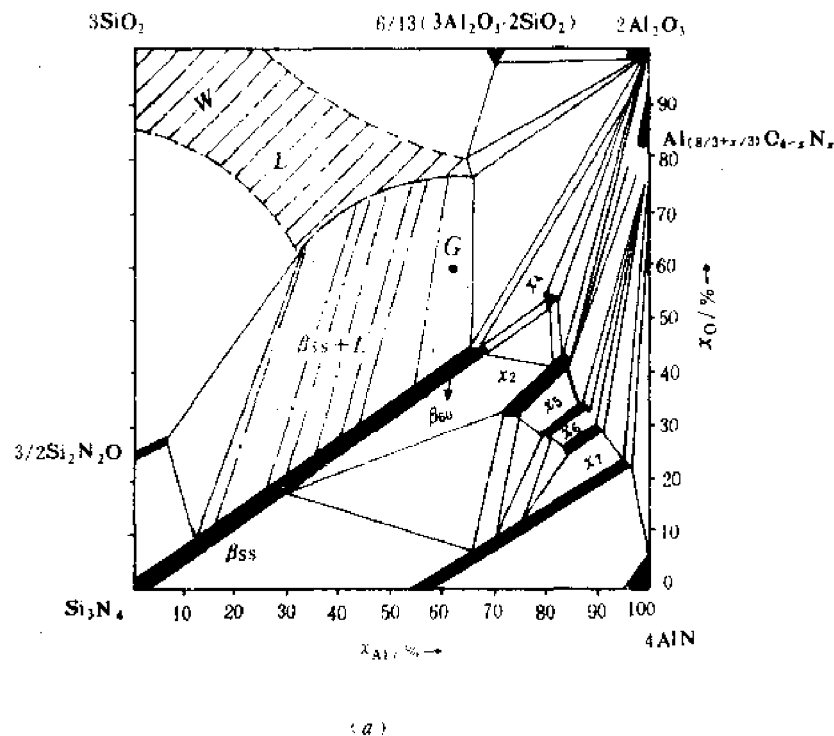


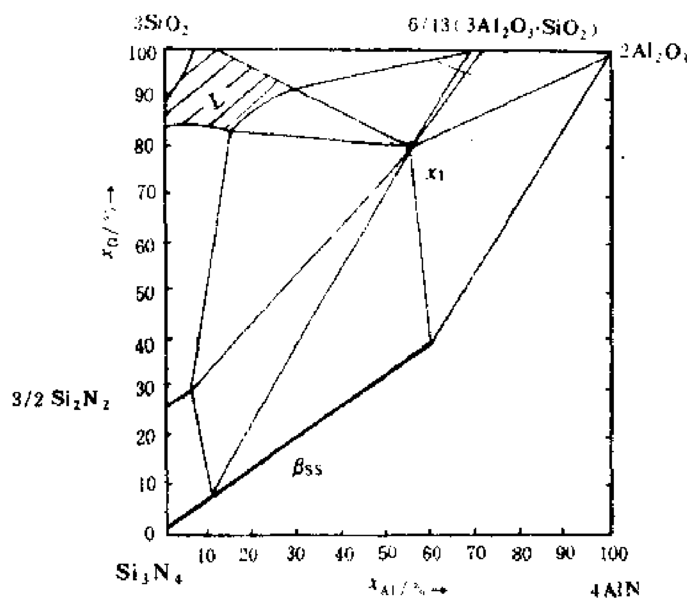
图 1-2-173

经研究，现已明确由 Si_3N_4、AlN、Al_2O_3 三种化合物混在一起反应烧结后主要结晶相是固溶体 β_{ss}，它是固溶体 $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$的简略符号。1978 年 I. K. Naik 等详细地研究了这个相图中的



(a)

2023K 的等温截面



(b)

1923K 等温截面

图 1-2-174

固-液平衡情况。把 2023K 时 β_{ss}和与之平衡的液相组成都确定下来，图 1-2-173 就是这个研究的结果，其中固溶平衡的结线用点画线表示。液相线位置是根据 β_{ss}的点阵常数及杠杆规则确定的。因为 β_{ss}的点阵常数随 x 变化的规律是已有人测定过了的，所以在两相区内任意找一组成点，用 X-射线衍射定出该组成中 β_{ss}的点阵常数，即可定出该组成 β_{ss}相在相图中的具体位置。连接此点与原始配料点，按杠杆规则可在延长线上找到一点即为液相线的组成点。1979 年

Naik Gauckler 和田增英发表的 Si_3N_4-4AlN-$2Al_2O_3$-$3SiO_2$ 相图如图 1-2-174 所示。对于这个相图可以这样理解，由于组成相图的四个化合物熔点都较高，没有做到全部熔融，所以对每个化合物的液相面范围并没有搞清楚，所以投影图上也画不出各液相面所对应的相区。图 1-2-174(a) 是 2023K 的等温截面。从图中可以看到一块用阴影线标出的液相区域。这表明 2023K 以完全在 SiO_2 的液相面之上。但是这个等温截面和 Si_2N_2O、A_2S_2、Al_2O_3、β_n的液相面就相交。前三者截得的交线均以虚线表示，而与 β_n的液相面的交线是以实线表示。这条线是经过仔细研究确定下来的。β_n是一个固溶体，固液平衡的结线需逐一测定，图中用点画线表示。除 β_n外还有一些粗黑线如 x_4，x_2，x_5，x_6，x_7 等是在相图中各不同位置上的固溶体化合物。

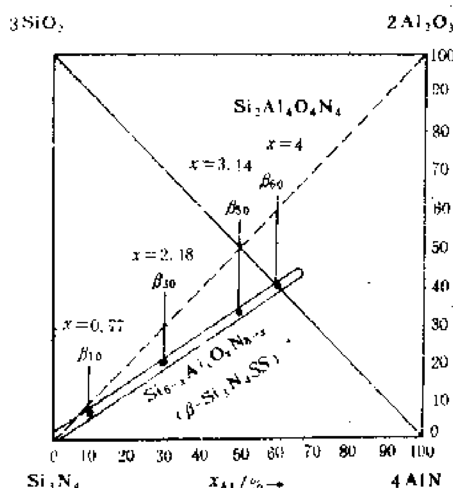


图 1-2-175

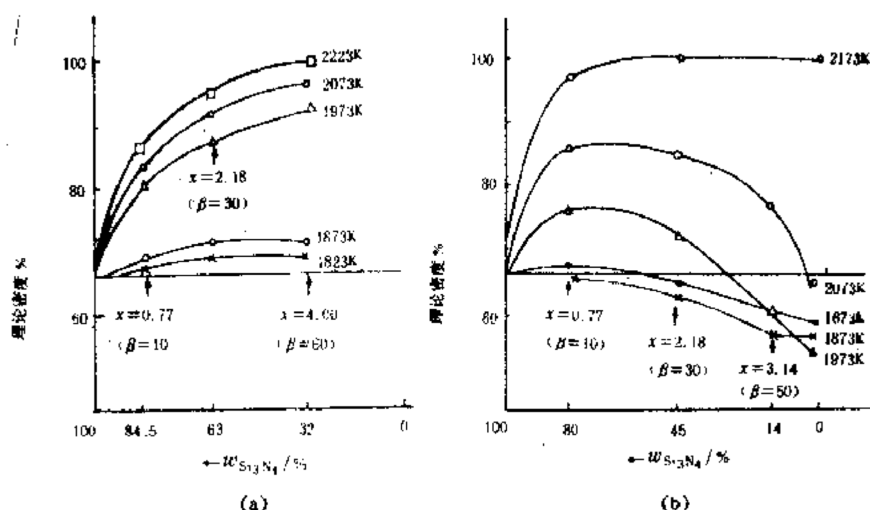


图 1-2-176

(a)Si_3N_4-AlN-Al_2O_3 混合物在各种温度下保温 1 小时的烧结密度

(b)Si_3N_4-AlN-SiO_2 混合物在各种温度下保温 1 小时的烧结密度

S. Boskovic 等利用这个相图中的固液平衡来解释 β-Si_3N_4 的反应烧结。显然，要得到以 β_n 固溶体为主晶相的陶瓷体，配方应选择在 β_n的位置上。图 1-2-175 画出了几个配料点位置。以 Al 的物质的量分数分别叫做 β_{10}，β_{30}，β_{50}，β_{60}，其中前面三个配料点可以用 Si_3N_4、SiO_2、AlN 三种化合物混合得到，也可用 Si_3N_4、Al_2O_3、AlN 三种化合物混合得到。β_{60}可以用 SiO_2、AlN 二种化合

物混合得到，也可用 Si_3N_4、Al_2O_3、AlN 三种化合物混合得到。烧结实验是在感应炉中进行，以石墨做承受器干压成型，再用坩埚扣上并用松粉埋烧。炉内通静止 N_2 气(这样为了尽量减少失量)在 1673K 到 2173K 各种温度焙烧 1 小时。二种配方(在相图同一位置)在各种温度焙烧 1 小时后的烧结密度表示在图 1-2-176(a)、(b)中，失重情况表示在图 1-2-177(a)、(b)中。图 1-2-176(a)是 Si_3N_4、AlN 和 Al_2O_3 三种化合物混合的各种配方烧结密度的变化情况。从图中可看到对于同一组成，烧结温度越高，烧结后的密度越高。图 1-2-177(a)则说明 Si_3N_4 含量越多的配方，由于 Si_3N_4 本身在高温下的气化，质量损失也愈大。

从图 1-2-176(b)可以看出：同一配方，温度愈高，烧结密度愈大。但 $\beta=60$ 时从 1673～1973K 是温度愈高，烧结密度愈低，到 2073～2173K 密度又上升。1973K 和 2073K 的情况和图 1-2-176(a)中相应温度的情况差别是很大的。失重的变化情况也比 1-2-177(a)中的复杂，特别是 2073K 二者变化趋势完全相反。为什么会出现这么大的差异呢？我们以 β_{60}为例，利用图 1-2-174(a)的相图进行解释。图中标出了 β_{60}的位置，它就在 $3SiO_2$—4AlN 的连线上。如果我们用 Si_3N_4、Al_2O_3、AlN 三种化合物混合成 β_{60}的粉料，干压成型后进行烧结，那么当温度升到 1983K 就开始有液相和 β_{60}平衡[9]。这个液相开始产生并不是由于 β_{60}的粉料共同熔化，而是粉料中 Si_3N_4 和 Al_2O_3 相互作用形成液相。图 1-2-174(a)中的 G 点是 Si_3N_4 和 Al_2O_3 连线上的一点，这点正好落在 $\beta_{60}+L$ 的两相平衡区域。当温度升到 2023K 时组成为 G 的粉料熔化并出现 $\beta_{60}+L$ 两相平衡的局面(假定所选的 G 点正好是 β_{60}和与之平衡液相的结线上，而在具有 Si_3N_4 和 Al_2O_3 的粉料中总可以有这样的配比)。产生的这个液相再和 AlN 反应不断地形成 β_{60}固溶体。液相和 AlN 进一步反应，实际上可以看成 G 的组成逐渐向 AlN 靠拢，也即向 β_{60}靠拢。因此随着烧结的进行，β_{60}的量在增加。整个过程中，液相不仅是起到将固体颗粒拉近拉紧的作用，而更主要的是通过反应逐步形成所需要的主晶相。所以称为反应烧结。由于 Al_2O_3 和 Si_3N_4 一开始先形成稳定的液相，一方面 Si_3N_4 的量由于形成液相而迅速减少，一方面稳定的液相包住了未熔的 Si_3N_4 颗粒使之不易气化。所以，对于同一配方，温度愈高，形成稳定液相愈多，烧结密度愈高。Si_3N_4 气化愈困难，失重也愈小。

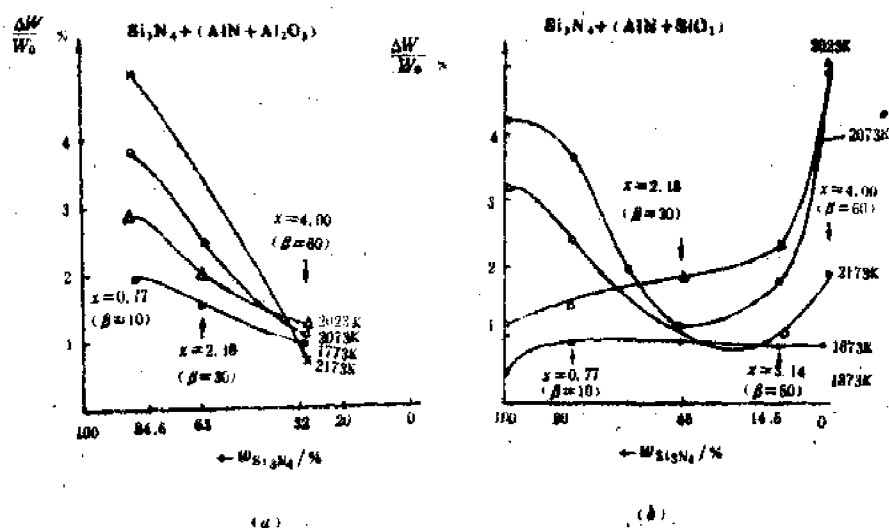


图 1-2-177

两组配方，在各种温度下烧结 1 小时的质量损失

如果我们用 SiO_2 和 AlN 两种化合物混合成 β_{60}。在烧结时，虽然从相平衡的观点看最终应该具有同样的平衡结果，但实际情况是 SiO_2 和 AlN 相在远低于 2023K 的情况下就形成了一种富 SiO_2 的不稳定液相。按文献[10]报导在 1753±20K 就有组成为 Al 10%，N 10%的液相出现，该点即图 1-2-174(*a*)中的 *W* 点。这种液相本身就容易在高温下蒸发。直到最后阶段才有一些 β_{60}形成。所以烧结后致密度小，而且失重大。β_{60}的配料中只有 SiO_2 和 AlN 两种粉料，形成富 SiO_2 的不稳定液相最多，故烧结密度最低，而失重也最多。

参考文献

[1] 张克从，张乐潓主编．晶体生长．北京：科学出版社，1981.

[2] Allen. M. Alper. *Phase Diagrams*, Ⅱ, 1970.

[3] 激光与红外．12(1979)．激光晶体生长专辑．

[4] K. G. Barraclough at al. *J. Mat. Sci.* 5(1970)389.

[5] В. Я. 安诺索夫．物理化学分析基本原理．1958 年．

[6] 1980 年 9 月，美国密执安大学材料科学与冶金工程系田增英教授来华讲学记录．清华大学非金属材料教研室整理．

[7] J. P. Roberts. *Piezoelectric Ceramics*. 1971.

[8] Allen. M. Alper. *Phase Diagrams*. Ⅴ卷，1978.

[9] G. C. Kuczynski. *Sintering Processes*. 1979.

[10] I. K. Naik. *J. Am. Ceram Soc.* 61 [7～8] 332～355(1978).

[11] 许煜寰等编．铁电与压电材料．北京：科学出版社，1978.

[12] 浙江大学等编．硅酸盐物理化学．北京：中国建筑工业出版社，1980.

[13] 冶金部建筑研究院编．耐火混凝土．北京：冶金工业出版社，1980，P26～30，P31～33.

习　题

1. 试画出图 1-2-96 中 *B* 的第一结晶区域(或体积)和 *A*、*C*、*L* 三相平衡的区域(或体积)。

2. 分析图 1-2-117 中 1 点和 2 点的析晶过程。

3. 分析图 1-2-120 中 *K* 点的析晶过程。

4. 分析图 1-2-121 中 *W* 点的析晶过程。

5. 图 1-2-103 中 *n* 点为原始配料点，当液相路程刚到 *E* 点时就开始急冷，请计算最后产物中各相含量(不必具体数字，用线段比例表示即可)。

6. 划分下面四个相图(图 1-2-178)中的副三角形。

7. 下图(图 1-2-179)是无化合物生成的三元相图，在图上画有等温线，等温线上所注明的标记，从高温到低温的次序是：$t_6>t_5>t_4\cdots>t_1$。据此平面投影的相图请说出：

(1)三个组分 *A*，*B*，*C* 熔点的高低次序？

(2)液相面的下降陡势如何？哪一部分最陡？哪一部分较平坦？

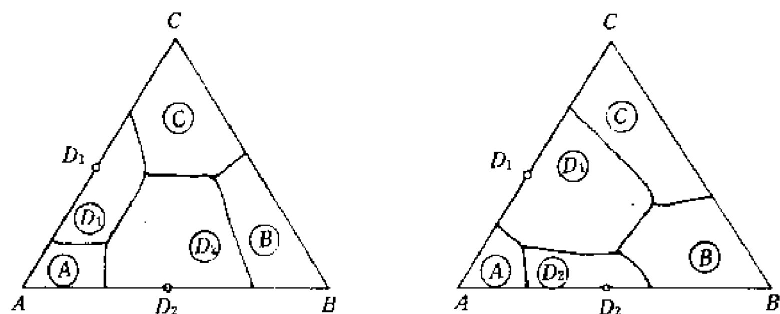
8. 下图(图 1-2-180)中所示的三元相图，有三个二元化合物 S_1、S_2、S_3。相应地，在状态图上出现有六个相区。根据图回答：

(1)化合物 S_1、S_2、S_3 的化学式怎样表示？它们各具有什么性质？

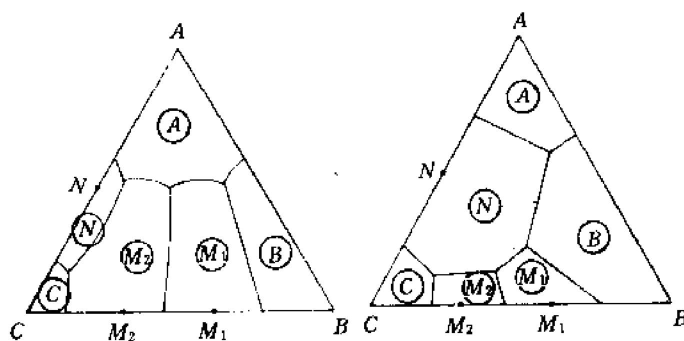
(2)图中共有五个无变量点，确定它们的性质？

(3)讨论组成位于 S_1S_2 连线上，且在组分 *B* 相区内的熔融体的结晶过程？

9. 下图(图 1-2-181)为一个具有三个二元化合物的三元相图。据图试画出相应三个二元相图 *A*-*C*、*A*-*B* 及



(a)



(b)

图 1-2-178

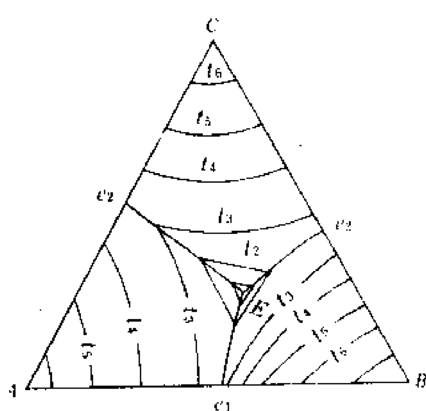


图 1-2-179

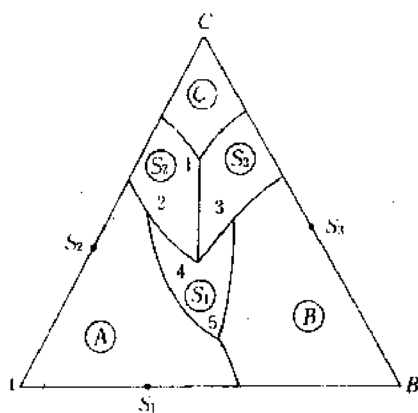


图 1-2-180

B-C(熔点、共熔点、转熔点温度自己定,但要符合规律)。

10. 在图 1-2-154 中,若原始配料点为 n 点,请回答按此配方熔融后,析晶最后产物是什么? 析出晶体的先后次序如何? 说出道理。

11. 下图(图 1-2-182)中 M 点是硅酸盐水泥配料点之一,请分析其析晶过程,并指出在 3 点处停留时间长短对水泥熟料质量有何影响?

12. 图 1-2-161 为 Na_2O-CaO-SiO_2 三元相图请分析:

(1)图中 M 点的析晶过程。

(2)指出刚达到结晶结束点时固相的瞬时组成在何处? 累积组成在何处?

(3)若玻璃中出现以硅灰石(CaO · SiO_2)结石是表明在玻璃配料中哪种氧化物过量? 为什么?

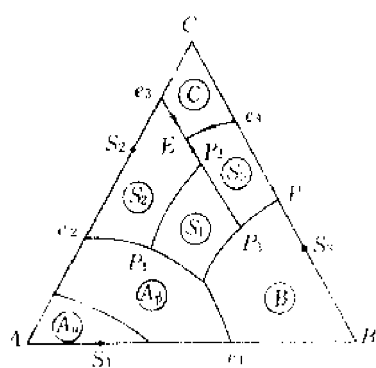


图 1-2-181

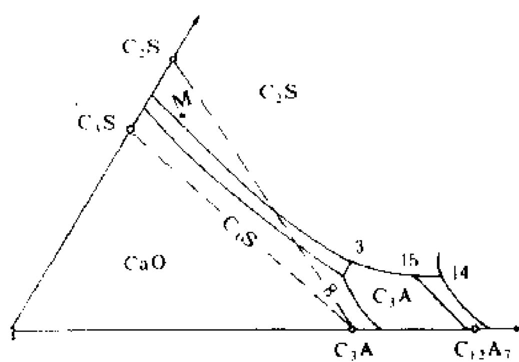


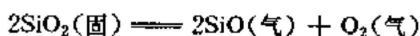
图 1-2-182

第三章　化学平衡与热力学势函数

第一节　导　　言

一、概念和意义

现以下面的化学反应为例讨论化学平衡的概念。



$$2SiO_2(固) \longrightarrow 2SiO(气) + O_2(气)$$

在高温下 SiO_2 能分解生成 SiO 和 O_2，另一方面 SiO 和 O_2 又会化合生成 SiO_2。当反应开始时，因为只有 SiO_2，所以分解成 SiO 和 O_2 是矛盾的主要方面，但是随着 SiO 和 O_2 量的增加，作为矛盾的另一方面 SiO 和 O_2 化合生成 SiO_2 的反应就会逐渐明显起来。当 SiO_2 的分解速度和 SiO 与 O_2 的化合速度相等时，体系中各物质的数量就不再随时间而改变。从表面上看，反应似乎处于静止状态，实际上这是矛盾的两方面达到势均力敌的暂时僵持阶段。这种状态就是化学反应的平衡状态。

"所谓平衡，就是矛盾的暂时的相对的统一"，一旦外界条件稍有变化，平衡就要破坏，这时反应体系又处于不平衡状态，然后按照新的外界条件建立起新的平衡。我们研究化学平衡，就要创造一定的条件，使平衡朝着有利于生产的方向转化，使产品达到应该能达到的最大限度。例如已知合成氮化硼是由下列反应来进行的：



$$BCl_3(气) + NH_3(气) \longrightarrow BN(固) + 3HCl(气)$$

利用化学平衡的知识计算出 298K 时平衡常数 $K=2.917$，而在 1173K 时 $K=2.735\times10^4$，显然在 1173K 时上述反应向右进行要完全得多。因此可以用此工艺条件来制备氮化硼。

相平衡的问题，可以利用相图把方向与限度体现得十分具体。化学平衡则是通过平衡常数来使方向与限度具体化。

二、化学平衡的条件

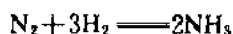
从物理化学基础可知：$dG=-sdT+vdp+\sum\mu_i dn_i$

在等温等压下：$dG=\sum\mu_i dn_i$

自动过程的条件是：$\sum\mu_i dn_i<0$

平衡的条件是：$\sum\mu_i dn_i=0$

从这点出发来分析化学反应的平衡条件，有下列化学反应：



$$N_2+3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

表明若消耗了 dn mol 的 N_2，必同时消耗了 $3dn$ mol 之 H_2，产生了 $2dn$ mol 之 NH_3。以消耗者为负则有：

$$\sum\mu_i dn_i=(-\mu_{N_2}-3\mu_{H_2}+2\mu_{NH_3})dn$$

若反应是一自发过程，则有：

$$dG=\sum\mu_i dn_i=(-\mu_{N_2}-3\mu_{H_2}+2\mu_{NH_3})dn<0$$

$$dn\neq0$$

必有：

$$2\mu_{NH_3} - (\mu_{N_2} + 3\mu_{H_2}) < 0$$

$$(\mu_{N_2} + 3\mu_{H_2})_{反应物} > (2\mu_{NH_3})_{产物}$$

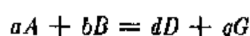
反应达到平衡时有：

$$dG = \sum \mu_i dn_i = (-\mu_{N_2} - 3\mu_{H_2} + 2\mu_{NH_3})dn = 0$$

即

$$(\mu_{N_2} + 3\mu_{H_2})_{反应物} = (2\mu_{NH_3})_{产物}$$

以上结果推广到一般反应



$$aA + bB = dD + gG$$

$$a\mu_A + b\mu_B \geqslant d\mu_D + g\mu_G$$

$$(\sum \gamma_i \mu_i)_{反应物} \geqslant (\sum \gamma_i \mu_i)_{产物} \qquad (1\text{-}3\text{-}1)$$

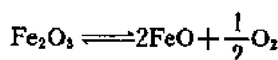
上式中 γ_i 代表化学反应方程式中对应物质 i 的系数，这个式子具体地代表了化学反应自动进行的方向与限度的判断标准。它表明只有当反应物的 $\sum \gamma_i \mu_i$ 大于产物的 $\sum \gamma_i \mu_i$ 时反应才可能自动地由左向右进行，一直进行到二者相等为止，这就是反应达到平衡的条件。或者说这个化学反应达到了最大限度。

第二节　平衡常数

平衡常数的概念在普通化学和物理化学中已经建立，这里根据材料科学与工程常见的实际情况，讨论多相反应的平衡常数及实际应用。

一、多相反应的平衡常数

在材料科学的领域中，化学反应常常是固、气、液三相同时存在，单纯的气相反应较少。除气相外，还同时有固相或液相参加的反应称为多相反应。气相反应中关于平衡常数的概念在多相反应中同样适用。现以下列反应为例进行分析：



$$\underset{(固)}{Fe_2O_3} \rightleftharpoons \underset{(固)}{2FeO} + \underset{(气)}{\frac{1}{2}O_2}$$

这一反应在日用瓷或电瓷的高温烧成中经常出现，在含有 Fe_2O_3 成分的玻璃熔化时也出现。在日用瓷或电瓷中烧成时有一阶段采用还原气氛，主要原因是由于这一反应的存在。这是一个多相反应，根据化学热力学，只要反应在等温等压下进行，则化学反应平衡时必有：

$$(\sum \gamma_i \mu_i)_{反应物} = (\sum \gamma_i \mu_i)_{产物} \qquad (1\text{-}3\text{-}2)$$

对于该反应有：

$$\mu_{Fe_2O_3}^{固} = 2\mu_{FeO}^{固} + \frac{1}{2}\mu_{O_2}$$

实验证明，固体皆有蒸气压力(虽然有的固体蒸气压极小)。因此，这一体系中实际存在着二种平衡，除了上述平衡外，必然还有固体与其蒸气的平衡。根据相平衡的条件，在平衡时一定有：

$$\mu_i^{固} = \mu_i^{气}$$

这说明在第一类平衡中用固体的化学势 $\mu_i^{固}$ 或用气体的化学势 $\mu_i^{气}$ 效果相同。若用后者，则第一类平衡可写成：

$$\mu_{Fe_2O_3}^{蒸气} = 2\mu_{FeO}^{蒸气} + \frac{1}{2}\mu_{O_2}$$

按理想气体考虑有：

$$\mu_{Fe_2O_3}^{蒸气} = \mu^{\circ}{}_{Fe_2O_3} + RT\ln p_{Fe_2O_3}/p^{\circ} \tag{1-3-3}$$

$$\mu_{FeO}^{蒸气} = \mu^{\circ}{}_{FeO} + RT\ln p_{FeO}^{2}/p^{\circ 2} \tag{1-3-4}$$

式中：$\mu^{\circ}{}_{Fe_2O_3}$——101.3kPa 下 Fe_2O_3 气相之化学势；

$\mu^{\circ}{}_{FeO}$——101.3kPa 下 FeO 气相之化学势；

$p_{Fe_2O_3}$——Fe_2O_3 在该温度下的蒸气分压；

p_{FeO}——FeO 在该温度下的蒸气分压；

p°——标准状态之压力。

国际法定计量单位规定：理想气体的标准状态是压力 $p^{\circ}=101325$Pa(即 1atm)的状态。p/p°(以 Pa 为单位)是 p 除以 101325Pa 所得的纯数。过去的书刊中是用 atm 为单位，标准状态下的压力 $=1$atm，则 p/p°的值和 p 的数值相等，故(1-3-3)式常被简写为：

$$\mu_{Fe_2O_3}^{蒸气} = \mu^{\circ}{}_{Fe_2O_3} + RT\ln p_{Fe_2O_3} \tag{1-3-5}$$

应当注意(1-3-5)式中的 $p_{Fe_2O_3}$实际上是指 $p_{Fe_2O_3}/p^{\circ}$，也是没有单位的纯数。使用国际法定计量单位时 p°不能省略。

将(1-3-3)、(1-3-4)式代入平衡式有：

$$\mu^{\circ}{}_{Fe_2O_3} - 2\mu^{\circ}{}_{FeO} - \frac{1}{2}\mu^{\circ}{}_{O_2} = 2RT\ln\frac{p_{FeO}}{p^{\circ}} + \frac{1}{2}RT\ln\frac{p_{O_2}}{p^{\circ}} - RT\ln\frac{p_{Fe_2O_3}}{p^{\circ}}$$

$$= RT\ln\left[\frac{p_{FeO}^{2}\cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{Fe_2O_3}}\cdot p^{\circ-\sum\gamma_i}\right]$$

即 $$\Delta\mu^{\circ} = RT\ln K'$$

式中 $\sum\gamma_i = 2+\frac{1}{2}-1=\frac{3}{2}$，保持 K' 为纯数

令 $K' = \dfrac{p_{FeO}^{2}\cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{Fe_2O_3}}\cdot p^{-\sum\gamma_i}$

从实验结果得知，在一定温度纯固体和纯液体之饱和蒸气压是固定的，与固体和液体的量无关。因此，可将这些固定数量并入 K' 而得到另一常数 K，即：

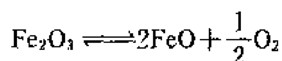
$$K' = \frac{p_{FeO}^{2}\cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{Fe_2O_3}}\cdot p^{\circ-\sum\gamma_i};\ K'\ \frac{p_{Fe_2O_3}}{p_{FeO}^{2}}\cdot p^{\circ+1} = p_{O_2}^{\frac{1}{2}}\cdot p^{\circ-\frac{1}{2}}$$

即 $$K = p_{O_2}^{\frac{1}{2}}\cdot p^{\circ-\frac{1}{2}} \tag{1-3-6}$$

上式说明，对于有纯固体或液体参加的化学反应，它们的饱和蒸气压不必表示在平衡常数的关系中，而只需用反应中气相的分压来表示。

多相反应平衡理论可用来控制或促进某些物质的分解。以中国青瓷釉呈色机理为例，青瓷是我国陶瓷史上最早出现的瓷器。由于青瓷的釉色耀青流翠、光华重丽、色泽绚丽而又静穆、青翠而又脱俗，尤其是粉青色釉，色泽鲜艳而滋润，其美如玉；梅子青色釉，釉层莹彻，光彩焕发如同翡翠，兼而釉层饱满丰厚，釉色纯洁晶莹，造型浑厚端巧，结构周密雄伟，轮廓柔和流畅，线条挺秀健丽，所以 1000 多年来青瓷在国内外享有极高评价，在 20 世纪的现在，我们应该继承我国古代劳动人民的智慧同时上升到现代科学理论进行分析探讨，科学地总结出青瓷釉呈色与各种因素的关系，从而在生产中实行控制，摆脱陶瓷行业纯经验的状态。

青瓷釉的呈色，概括起来主要是由于釉内铁的氧化物在还原气氛的条件下烧成的，氧化铁被还原为氧化亚铁的结果。在青瓷制品的烧成过程中，由于



$$Fe_2O_3 \rightleftharpoons 2FeO + \frac{1}{2}O_2$$

这一多相反应平衡的移动方向使青瓷制品有极不相同的色调。氧化铁在光谱的黄光部分吸收最小，而氧化亚铁在青绿光部分吸收最小，故当铁以不同价数的化合物存在于青瓷釉中时，便吸收光波中不同波长的光使釉呈不同的色调。

该多相反应的平衡常数如上分析是 $K = p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p^{\circ -\frac{1}{2}}$。这说明在温度不变的情况下该多相反应的方向实际上完全决定于氧的分压。在实际生产中如果炉内气氛中氧分压小则有利于反应向右进行，FeO 的量增加，釉呈青色；如果氧的分压大，则反应不利于向右进行，Fe_2O_3 的量就增加，釉中黄的色调就加深。从热工控制的角度就是氧化气氛和还原气氛的控制，要得到青色釉，就应当采用还原气氛减少氧的分压，促进 Fe_2O_3 的分解。

多相化学反应平衡的理论也可用来控制或阻止某些物质的分解。例如，Ag_2CO_3 是无线电陶瓷中银浆原料，需放入烘箱在 383K 下干燥，为了防止 Ag_2CO_3 分解($Ag_2CO_3 \rightleftharpoons Ag_2O + CO_2$)应采用何种措施？根据多相化学反应平衡的理论，该化学反应的平衡常数 $K = p_{CO_2} \cdot p^{\circ -1}$。若已知 $Ag_2CO_3 \rightleftharpoons Ag_2O + CO_2$ 在 383K 时 $K = \frac{0.936}{101.3} = 9.51 \times 10^{-3}$，很容易就得出该反应在 383K 时 CO_2 之分压，$p_{CO_2} = 0.963\text{kPa}$。要防止 Ag_2CO_3 分解，空气中 CO_2 的分压必须大于 0.963kPa。若 $p_{总} = 101.3\text{kPa}$，则 $x_{CO_2} \geqslant \frac{p_{CO_2}}{p_{总}} = \frac{0.963}{101.3} = 0.0095 \approx 1\%$，这就是说空气中的 CO_2 含量在 1%以上即可防止 Ag_2CO_3 分解。

二、化学反应等温方程式与 ΔG°

1. 化学反应等温方程式

前面讨论的都是化学反应达到平衡时的情况，实际上许多反应都没有达到平衡。当化学反应是在任意指定条件下进行，这时反应的方向和限度如何判断？化学反应等温方程式可以解决这个问题，该式之推导在普通物理化学中已讨论过，这里将结果列出：

$$\Delta G = -RT\ln K + RT\ln J \tag{1-3-7}$$

式中：K——平衡常数；

J——反应物和产物在任意选定时分压的比值或压力商。

可以用(1-3-7)式来判断反应进行的方向和限度：

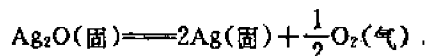
若 $J<K$，则 $\Delta G<0$，反应可以自动进行(自左向右)。

若 $J>K$，则 $\Delta G>0$，反应不能自动自左向右进行。

显然，关键问题还是平衡常数 K，因为 J 是任意选定的已知值，只要知道 K 值，判断就可进行。

例 1 电子陶瓷中常用银浆原料，已知其中氧化银在 298K 时分解为 1.62×10^{-2}kPa，求此温度下氧化银在空气中(总压为 101.3kPa，含氧 21%)能否稳定存在？

解：先求 K



$$Ag_2O(固) \rightleftharpoons 2Ag(固) + \frac{1}{2}O_2(气)$$

从(1-3-6)式已知多相反应中的平衡常数，只需用反应中气相的分压来表示。故：

$$K = p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p^{\circ -\frac{1}{2}} = \left(\frac{1.62 \times 10^{-2}}{101.3}\right)^{\frac{1}{2}} = (1.6 \times 10^{-4})^{\frac{1}{2}}$$

按(1-3-7)式

$J = (0.21 \times 101.3)^{\frac{1}{2}}$，即空气中氧分压的 $\frac{1}{2}$ 次方

$$\therefore \quad \Delta G=\{-8.314\times 298\times 2.303\log(1.6\times 10^{-4})^{\frac{1}{2}}$$
$$+8.314\times 298\times 2.303\log(0.21\times 101.3)^{\frac{1}{2}}\}\text{J}$$
$$=8917.884\text{J}>0$$

$\Delta G>0$，所以反应不能自动从左往右进行，也就是分解反应不能进行，Ag_2O 在 298K，101.3kPa 空气中能稳定存在。

若反应物和产物分压都分别等于 101.3kPa，在这种条件下进行反应时的自由焓变化，就叫该反应的标准自由焓变，用 ΔG°表示。显然在上述条件下 $J=1$，$\ln J=0$

$$\Delta G=\Delta G^\circ=-RT\ln K \tag{1-3-8}$$

为了求得 K，首先应寻找有效的方法求出 ΔG°。

2. ΔG°的求算方法和作用

(1)利用标准生成自由焓计算 ΔG°

自由焓是状态函数，可用状态函数法来进行计算：

$$\Delta G^\circ=\sum(n_i\Delta G^\circ_{生成i})_{产物}-\sum(n_i\Delta G^\circ_{生成i})_{反应物} \tag{1-3-9}$$

式中 $\Delta G^\circ_{生成}$表示标准生成自由焓，也就是当反应物和产物都处于标准状态下，由稳定单质生成 1mol 化合物时的自由焓变化。当温度为 298K 时以 ΔG°_{298}表示。该数据在物理化学手册上可以查到。这样各种化学反应的 ΔG°就很容易求得：

(2)利用 $\Delta G^\circ=\Delta H^\circ-T\Delta S^\circ$求算 ΔG°

根据热力学的基本公式，对于一个在恒温、恒压下进行的化学反应，其标准自由焓 $\Delta G^\circ=\Delta H^\circ-T\Delta S^\circ$，式中 ΔH°是标准状态下的生成热，ΔS°为标准状态下反应的熵变，可用标准状态下的绝对熵 S°的数据，根据下式计算

$$\Delta S^\circ=\sum(n_iS^\circ_i)_{产物}-\sum(n_iS^\circ_i)_{反应物} \tag{1-3-10}$$

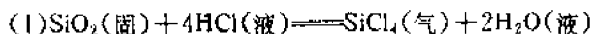
在一般物理化学手册中都列有 298K 条件下各物质标准绝对熵数值和 298K 条件下的标准生成热，分别以 S°_{298}和 ΔH°_{298}表示。因此 298K 条件下各种化学反应的标准自由焓变的数值很容易就可求出。

(3)ΔG°的作用

严格地说，ΔG°所指的只是反应物和产物都处于标准状态时化学反应的自由焓变化。因此，ΔG°只能判断在这个条件下反应的方向。在实际过程中，反应物和产物往往不是处在标准状态，因此不能用 ΔG°来判断。但为什么在许多场合下仍用 ΔG°做判据呢？从等温方程式 $\Delta G=\Delta G^\circ+RT\ln J$ 中看到 J 在对数项内，所以 ΔG°要比 J 对 ΔG 的影响来得大。也就是说，当 ΔG°的绝对值为某一大数值时，ΔG 的正负号就由 ΔG°来决定。因此在许多场合下常用 ΔG°近似地代替 ΔG 来判断反应进行的可能性。

从公式 $\Delta G^\circ=\Delta H^\circ-T\Delta S^\circ$可以进一步了解标准自由焓变化取决于两种因素：一种是与焓(ΔH°)有关的因素(简称焓因素)；另一种是与熵(ΔS°)有关的因素(简称熵因素)。当物系的焓减少，$\Delta H^\circ<0$ 即放热反应有利于自由焓降低。物系的熵增加 $\Delta S^\circ>0$ 也有利于自由焓降低。在实际过程中，往往放热反应是熵减的，吸热反应是熵增的。所以标准自由焓变化反映了焓因素和熵因素的对立统一。

例 2　用石英玻璃制成的坩埚、管道等已广泛地应用在化工行业。试应用热力学的方法判断石英玻璃会不会与下列酸起作用。



(1)SiO_2(固)$+4HCl$(液)$=\!=\!=SiCl_4$(气)$+2H_2O$(液)



(2)SiO_2(固)+4HF(液)══SiF_4(气)+2H_2O(液)

解:用状态函数法,求出上述各反应的ΔG°值,再计算出K,从ΔG°的正负和K值的大小可判断之。

反应(1),查表有下列数据

$\Delta G^\circ_{SiO_2} = -840.42\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;$\Delta G^\circ_{HCl} = -131.17\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta G^\circ_{SiCl_4} = -587.05\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;$\Delta G^\circ_{H_2O} = -237.25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

该反应的标准自由焓变化是:

$$\Delta G^\circ = (-587.05 - 2\times 237.25 + 840.42 + 4\times 131.17)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$= 303.55\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta G^\circ = -RT\ln K$$
$$\lg K = \frac{-303.55}{2.303\times 8.314\times 298} = -53.2$$
$$K = 6.3\times 10^{-54}$$

从ΔG°是一个很大的正值以及K是极小的数,说明石英玻璃不会和HCl作用而被侵蚀。

反应(2),查表有下列数值:

$\Delta G^\circ_{SiO_2} = -840.42\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;$\Delta G^\circ_{HF} = -270.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta G^\circ_{SiF_4} = -1572.68\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;$\Delta G^\circ_{H_2O} = -237.25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

该反应的标准自由焓变化是:

$$\Delta G^\circ = (-1572.68 - 2\times 237.25 + 840.42 + 4\times 270.7)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$= -123.96\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\lg K = \frac{123960}{2.303\times 8.314\times 298} = 21.73$$
$$K = 5.37\times 10^{21}$$

ΔG°是一个很大的负值,平衡常数也很大,说明石英玻璃要和HF强烈作用,很快就被侵蚀。

例3 SiC是高温导体、金属陶瓷、磨料等不可缺少的原料,以硅石和焦碳为原料制备碳化硅。试用$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$的方法计算$\Delta G^\circ$及平衡常数。并分析熵因素和焓因素的相互关系。

解:反应式如下:



$$SiO_2 + 3C ══ SiC + 2CO$$

查表得到如下数据:

	SiO_2	C	SiC	CO	单位
$\Delta H^\circ_{生成}$	−875.93	0	−73.22	−110.5	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
S°_{298}	104.71	5.74	16.61	197.6	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$$\Delta H^\circ = (-73.22 - 2\times 110.5 + 875.93)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 581.71\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta S^\circ = (16.61 + 2\times 197.6 - 104.71 - 3\times 5.74)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$
$$= 289.88\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$
$$\Delta G^\circ = (581710 - 298\times 289.88)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 495325.76\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta G^\circ = -RT\ln K$$
$$\lg K = \frac{-495325.76}{2.303\times 8.314\times 298} = -86.81$$

$K=1.55\times10^{-87}$

通过计算说明在 298K 时，ΔG°是一个正值，显然这对碳化硅的生产是不利的。由计算得知，这个反应是吸热，熵增过程，吸热即 $\Delta H^\circ>0$，对自由焓降低不利。熵增对自由焓降低有利。计算表明由于 ΔH°项超过 $T\Delta S^\circ$项，使得 $\Delta G^\circ>0$，所以在 298K 的条件下，合成 SiC，焓因素是矛盾的主要方面。能否使合成 SiC 的反应从不利转化为有利，使矛盾的主要方面发生转化呢？是有可能的。由 $\Delta G^\circ=\Delta H^\circ-T\Delta S^\circ$变换后得到$\frac{\Delta G^\circ}{T}=\frac{\Delta H^\circ}{T}-\Delta S^\circ$，同时注意到 $\ln K=-\frac{\Delta G^\circ}{RT}$的关系。对于吸热，熵增过程的化学反应，如果提高温度将使$\frac{\Delta H^\circ}{T}$项减小，从而使$\frac{\Delta G^\circ}{T}$减少（即 K 增大）。当温度提高到$|\Delta S^\circ|>|\frac{\Delta H^\circ}{T}|$时，则有 $\Delta G^\circ<0$。若近似地认为 ΔH°，ΔS°与温度无关，则有：

$$\Delta G^\circ_T \approx \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$$

式中 ΔG°_T 是转折温度 T（即$|\Delta S^\circ|=|\frac{\Delta H^\circ}{T}|$时的温度）时的自由焓变，显然 $\Delta G^\circ_T=0$，故：

$$0 \approx \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$$

$$T_{转折} \approx \frac{\Delta H^\circ_{298}}{\Delta S^\circ_{298}} = \frac{581710}{289.88}\text{K} = 2020.66\text{K}$$

此结果说明当反应温度超过 2020.66K 时，矛盾的主要方面就要发生转化。在实际生产中，为了提高碳化硅产量，必须使反应温度高于 $T_{转折}$。如果温度提高到 2273K，这时：

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{2273} &\approx \Delta H^\circ_{298} - 2273\times\Delta S^\circ_{298}\\ &=(581710-2273\times289.88)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\\ &=-77187.24\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\lg K \approx \frac{77187.24}{2.303\times8.314\times2273}=1.77;K\approx58.88$$

说明，当温度提高到 2273K 时，此反应占优势，实际生产中合成 SiC 的反应温度选择在 2273～2473K 是有道理的。

通过本节的讨论可以看到：平衡常数 K 可以用热力学公式通过 ΔG°进行计算，而 ΔG°又可用查表的方法由标准生成自由焓或生成热和绝对熵计算得到。但是，表上查得的只是 298K 时的标准数据，因此只能计算 298K 时的 K，例 3 中关于 SiC 合成 2273K 时 K 的计算是一种非常粗略的估算，不能作为准确的数据。对无机非金属材料来说，化学反应通常是在高温下进行的，如果能计算高温下的 K，即么热力学的威力就能得到更充分的发挥，可预测更多的实际问题。因此，必须进一步研究温度对平衡常数的影响。

三、温度对平衡常数的影响

吉布斯-亥姆霍兹方程表明了一个化学反应的自由焓变化与温度的关系，即：

$$\left(\frac{\partial\Delta G}{\partial T}\right)_p=\frac{\Delta G-\Delta H}{T} \qquad (1\text{-}3\text{-}11)$$

若用标准状态，则(1-3-11)式为：

$$\Delta G^\circ=\Delta H^\circ+T\left(\frac{\partial\Delta G^\circ}{\partial T}\right)_p \qquad (1\text{-}3\text{-}12)$$

又有
$$\Delta G^\circ=-RT\ln K$$

将此式两边对 T 微分可得：

$$\frac{\text{d}\Delta G^\circ}{\text{d}T}=-R\ln K-RT\frac{\text{d}\ln K}{\text{d}T} \qquad (1\text{-}3\text{-}13)$$

因 ΔG° 与 p 无关，偏微分可写成全微分形式，可将(1-3-13)的结果代入(1-3-12)式得：

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - RT\ln K - RT^2 \frac{d\ln K}{dT}$$

化简后得到

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \tag{1-3-14}$$

由于化学反应的热效应 ΔH 在一般情况下受压力的影响极小，所以(1-3-14)式中标准情况下化学反应的恒压热效应 ΔH° 可以直接用一般情况下化学反应的恒压热效应 ΔH 代替，即

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{1-3-15}$$

这就是等压方程式，它表示平衡常数 K 随温度变化与反应热 ΔH 之间的关系。要用它计算不同温度时的平衡常数必须进行积分。当温度变化不大或计算准确度要求不高时，ΔH 可以认为与温度无关，作常数处理。(1-3-15)式两边积分得到：

$$\int d\ln K = \int \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

$$\lg K = - \frac{\Delta H}{2.303RT} + c \tag{1-3-16}$$

式中：c——积分常数。

如果已知某一温度(T_1)时的平衡常数 K 和反应的热效应 ΔH，要计算另一温度(T_2)时的 K 可采用定积分：

$$\int_{K_1}^{K_2} d\ln K = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

或

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{2.303R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{1-3-17}$$

当温度变化比较大时，为了计算得更精确，则要应用基尔霍夫公式，找出 ΔH 与温度的关系，把 ΔH 作为温度的函数进行积分，即：

$$\ln K = - \frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R}\ln T + \frac{\Delta b}{2R}T + \frac{\Delta c'}{2R}T^{-2} + I \tag{1-3-18}$$

式中：ΔH_0 和 I 为积分常数，可用 298K 时的 ΔH 或 K 求出。

例 4 $Li_2B_4O_7$ 晶体是一种新型压电晶体材料，它具有高机电耦合系数和良好的温度特性，利用它能很方便地制造出比石英滤波器、石英压控振荡器频带宽得多，插入损耗小得多的体波器件。但要得到优质的 $Li_2B_4O_7$ 晶体并不容易，通常的缺陷是生长出的晶体中有许多气泡。这气泡的来源经分析是 Li_2CO_3 分解出的 CO_2。B_2O_3 和 Li_2CO_3 是合成 $Li_2O_4O_7$ 的原料，在化工厂用 B_2O_3 和 Li_2CO_3 在 1073～1173K 下充分反应制得 $Li_2B_4O_7$。按理在晶体生长过程中不应该再有 CO_2 放出。事实证明是仍有 CO_2 放出，这是什么原因？关于碳酸锂的分解($Li_2CO_3 \longrightarrow Li_2O + CO_2$)在一般无机化学的书上有两种说法，一种是说 973K 分解；一种是说大于 1273K 后部分分解。由于 993K 为 Li_2CO_3 之熔点，所以分解温度在 993K 之后是不易用差热分析证实。为此，试用热力学的方法从理论上分析 Li_2CO_3 的分解温度问题。

解 查得热力学数据如下：

化合物	$-\Delta H^{\circ}_{298}$/kJ·mol^{-1}	ΔG°_{298}/kJ·mol^{-1}	ΔS°_{298}/J.mol^{-1}K^{-1}	$C_p=f(T)$		
				a	$b\cdot10^{3}$	$c\cdot10^{-5}$
Li_2CO_3(晶)	1215.6	1132.4	90.374	15.98	178.65	—
Li_2O(晶)	597.48	561.5	38.1	60.83	25.44	−35.06
CO_2(气)	393.5	394.4	213.6	44.14	9.04	−8.54

$$\Delta H^{\circ}_{298,R}=\{-(597.48+393.5)-(-1215.6)\}\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=224.62\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298,R}=\{-(561.5+394.4)+1132.4\}\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=176.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta a=60.83+44.14-15.98=88.99$$

$$\Delta b=25.44\times10^{-3}+9.04\times10^{-3}-178.66\times10^{-3}=-144.18\times10^{-3}$$

$$\Delta c=-(8.54+35.06)\times10^{5}-0=-43.6\times10^{5}$$

求积分常数 ΔH_0：

$$\Delta H_0=\Delta H_T-(\Delta aT+\frac{1}{2}\Delta bT^{-2}+\Delta cT^{-1})$$

$$=224620-88.99\times298+\frac{1}{2}\times144.18\times10^{-3}\times298^{-2}+43.6\times10^{5}\frac{1}{298}$$

$$=212731$$

求积分常数 I：

$$-I=(176500-212731)/T+88.99\cdot\ln298+\frac{1}{2}(-144.18\times10^{-3})\times298$$

$$+\frac{1}{2}(-43.6)\times10^{5}\frac{1}{298^{2}}$$

$$=-339.38$$

得到反应自由焓变公式如下：

$$\Delta G^{\circ}_{R}=212731-88.99T\times\ln T+\frac{1}{2}\times144.18\times10^{-3}T^{2}$$

$$+\frac{1}{2}\times43.6\times10^{5}\times\frac{1}{T}+339.38T$$

按此公式算出 700，800，900，1000，1100，1200K 各温度下的反应自由焓变列表如下：

T/K	700	800	900	1000	1100	1200
ΔG°_{R}/J·mol^{-1}	81094.85	57206.72	34177.52	11669.86	−10373.07	−31651.43

作线性回归得直线方程如下：(相关系数 $r=0.9998$)

$$\Delta G^{\circ}_{R}=-225.422T+237838.70$$

令 $\Delta G^{\circ}_{R}=0$，得 Li_2CO_3 理论分解温度 $T_{deco}=1055.1$K。这个温度和一些无机化学书上给出的分解温度比较接近，但实验事实却证实在 1055K 附近并没有明显分解。这并不是由于热力学理论不可靠，而是因为按照热力学理论超过熔点(993K)后各热力学参数将有所变动，计算 ΔG°_{R} 的公式也应有所变化。参考文献[2]中给出了 993K 以上的计算公式，按该公式计算发现即使达 1223K 时也未有明显分解，因此在 $Li_2B_4O_7$ 熔体中的气泡还需要寻找另外的原因。

从该例题，我们看到了求积分常数 ΔH_0 和 I 的方法，而有了 ΔH_0 和 I 的数值，求高温下的平衡常数并不困难，见式(1-3-18)。但总的计算工作是繁琐的，为了计算方便，1955 年 Margreve

提出热力学势函数的概念，从而建立起一套较为简捷的计算方法。

第三节 热力学势函数法

热力学势函数，是根据计算需要把状态函数(G,H,T)重新组合而成的一个新的状态函数。

根据G的定义，$G^\circ \equiv H^\circ - TS^\circ$

将等式两边引入参考温度（对固态和液态取298K）下的焓H°_{298}则有：

$$G^\circ_T - H^\circ_{298} = H^\circ_T - H^\circ_{298} - TS^\circ_T$$

或
$$\frac{G^\circ_T - H^\circ_{298}}{T} = \frac{H^\circ_T - H^\circ_{298}}{T} - S^\circ_T \tag{1-3-19}$$

令 $\frac{G^\circ_{298} - H^\circ_{298}}{T} \equiv \phi^\circ_T$，称为热力学势函数。

式中G°_T为物质于T温度下的标准自由焓；H°_{298}为物质在参考温度298K下的热焓。从式(1-3-19)可知如能把$H^\circ_T - H^\circ_{298}$及$S^\circ_T$与温度$T$关系找出，则任意温度下的热力学势函数值即可求得。而$H^\circ_T - H^\circ_{298}$及$S^\circ_T$与温度$T$的关系可根据公式$H^\circ_T - T^\circ_{298} = \int_{298}^{T} C_p \mathrm{d}T$以及$S^\circ_T - S^\circ_{298} = \int_{298}^{T} (C_p/T)\mathrm{d}T$求出。

由于热力学势函数和G,H一样皆为状态函数，因此，化学反应的热力学势函数变化$\Delta\phi^\circ_T = \frac{\Delta G^\circ_T - \Delta H^\circ_{298}}{T}$即：

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + T\Delta\phi^\circ_T$$

由于
$$\Delta G^\circ_T = -RT\ln K$$

故有
$$-\ln K = \frac{1}{R}\left(\frac{\Delta H^\circ_{298}}{T} + \Delta\phi^\circ_T\right) \tag{1-3-20}$$

式中 ΔH°_{298}为标准状态下反应的热焓变化，$\Delta\phi^\circ_T$为标准状态下反应的热力学势函数变化。附录二中列出不同温度下各物质的ϕ°_T和各物质生成时的ΔH°_{298}之数值，可以用来求反应的ΔH°_{298}及$\Delta\phi^\circ_T$值，有了反应的ΔH°_{298}及$\Delta\phi^\circ_T$值，代入(1-3-20)式即可求出任意温度下的K值。由于多数物质热力学势函数随温度的变化不大，所以可以在较大温度范围内用内插法及外推法从附录二中数据求出所需温度下的$\Delta\phi^\circ_T$值，而不致影响实用的准确度。

例5 计算固体SiC在2000K下是否有显著的挥发性。

解：从附录二中查得有关数据如下：

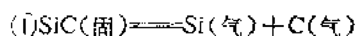
物质	ϕ°_T/(J/(mol·K))	ΔH°_{298}/(kJ/mol)
SiC(固)	−58.576	−111.7
Si(气)	−186.6	472.79
C(固)	−23.05	0
Si(液)	−48.87	0
C(气)	−176.6	715

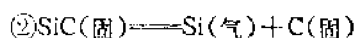
此问题实质上就是分析下列反应在2000K条件下的方向和限度。

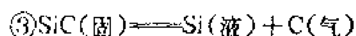


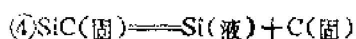
$$SiC(固) = Si + C$$

由于不清楚在高温下C和Si究竟是以气态存在还是以液、固状态存在，因此就出现四种情况：


①SiC(固)——Si(气)+C(气)


②SiC(固)——Si(气)+C(固)


③SiC(固)——Si(液)+C(气)


④SiC(固)——Si(液)+C(固)

第④种情况已不能称为挥发，故可不予考虑。

第①种情况

$$\Delta\phi^{\circ}_{T}=(-186.6-176.6+58.576)\text{J/(mol}\cdot\text{K)}=-304.62\text{J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298}=\{715+472.79-(-111.7)\}\text{kJ/mol}=1299.49\text{kJ/mol}$$

$$-\ln K=\frac{1}{8.314}\left(\frac{1299490}{2000}-304.62\right)$$

$$\lg K=-18.02,K=9.55\times10^{-19},K=\frac{p_{Si}\cdot p_{C}}{p^{\circ 2}}$$

$$p_{Si}=p_{C}=3.09\times10^{-9.5}\times101.3\text{kPa}=3.13\times10^{-7.5}\text{kPa}$$

第②种情况

$$\Delta\phi^{\circ}_{T}=(-186.6-23.05+58.576)\text{J/(mol}\cdot\text{K)}=-151.074\text{J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298}=(0+472.79+111.7)\text{kJ/mol}=584.49\text{kJ/mol}$$

$$-\ln K=\frac{1}{8.314}\left(\frac{584490}{2000}-151.074\right)$$

$$\lg K=-7.37,K=4.3\times10^{-8},K=p_{Si}\cdot p^{\circ -1}$$

$$p_{Si}=4.3\times10^{-8}\times101.3\text{kPa}=4.356\times10^{-6}\text{kPa}$$

第③种情况

$$\Delta\phi^{\circ}_{T}=(-176.6-48.87+58.576)\text{J/(mol}\cdot\text{K)}=-166.894\text{J/(mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298}=(715+0+111.7)\text{kJ/mol}=826.7\text{kJ/mol}$$

$$-\ln K=\frac{1}{8.314}\left(\frac{826700}{2000}-166.894\right)$$

$$\lg K=-12.87,K=1.35\times10^{-13},K=p_{C}\cdot p^{\circ -1}$$

$$p_{C}=1.35\times10^{-13}\times101.3\text{kPa}=1.368\times10^{-11}\text{kPa}$$

结论：在 2000K 时将以第②种形式比较显著地挥发。从上面的例题可以看到计算高温下平衡常数的工作确实大大地减化为科学工作者带来许多方便。

参考文献

〔1〕 Б. И. 巴布什金等．硅酸盐热力学。北京：建筑工业出版社，1983.

〔2〕 Y. Austin Chang 等．*Thermodynamic Date on Metal Carbonates and Related Oxides*. New York. 1982.

〔3〕 梁英教．物理化学，第二版．北京：冶金工业出版社，1989.

习　题

1. 石英用途很广，在使用石英制品时，试判断会不会与 NaOH 作用？

2. 以刚玉砖（α-Al_2O_3）砌成窑炉，在 2000K 有干燥氢气气氛下使用，试用热力学理论判断刚玉砖会不会按下列反应被侵蚀？

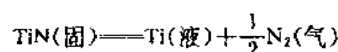

$$Al_2O_3+3H_2\longrightarrow2Al+3H_2O$$

3. 近年来对4～6周期的副族金属(Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W)与C、N、B、Si的化合物都进行了研究。为了使研究目标明确，少做虚功，常常先用热力学理论对某些化合物在高温下的行为进行分析，这里请利用热力学理论对TiN在高温下的行为进行预测分析。

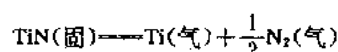
(1)在真空条件下2000K时，TiN是否稳定？

(2)在空气中使用达1000K时，TiN是否稳定？

提示：(1)在真空中若要分解可能有两种形式



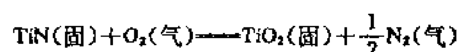
$$TiN(固)=\!=\!=Ti(液)+\frac{1}{2}N_2(气)$$



$$TiN(固)=\!=\!=Ti(气)+\frac{1}{2}N_2(气)$$

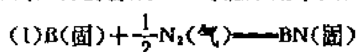
然后利用热力学势函数方法计算此两反应在2000K时的平衡常数，即可做出分析。

(2)在空气中可能以下列形式被氧化



$$TiN(固)+O_2(气)=\!=\!=TiO_2(固)+\frac{1}{2}N_2(气)$$

4. BN是一种耐高温绝缘材料，广泛用于电子工业及耐火材料中，试利用热力学的理论选择BN生产的工艺路线。目前合成BN可能采用下列几种方法：



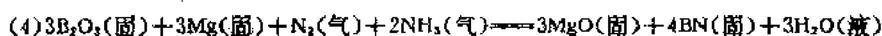
(1)$B(固)+\frac{1}{2}N_2(气)=\!=\!=BN(固)$



(2)$BCl_3(固)+NH_3(气)=\!=\!=BN(固)+3HCl(气)$



(3)$B_2O_3(固)+2NH_3(气)=\!=\!=2BN(固)+3H_2O(液)$



(4)$3B_2O_3(固)+3Mg(固)+N_2(气)+2NH_3(气)=\!=\!=3MgO(固)+4BN(固)+3H_2O(液)$

第二篇 无机材料的聚集状态

通过第一篇唯象理论的学习，我们对热力学的威力有了进一步的体会，特别是相图原理及应用，其深度和宽度是在普通物理化学的基础上前进了一大步。相图可以指导人们用什么样的配方得到所需的相以及量，也可以让人们了解在制备过程中应达到多少温度及在加热、冷却过程中可能出现的各种复杂的相变关系。但唯象理论是有局限性的，它不能解决为什么某种晶相具有某种良好的性能，显然这必须涉及到具体结构。无机材料中有些只有一种聚集状态，如单晶体仅包含有结晶状态，玻璃仅包含有玻璃态。有的则有二三种聚集状态集合在一起，如有些陶瓷材料就包含有结晶态、玻璃态、气孔与晶界。因此，在讨论结构时，从材料科学的角度常常有三个层次：第一个层次是指原子核外的电子排布情况，通常称之为电子组态或电子构型；第二个层次是指晶胞中原子的位置，相互间的作用力，配位关系和对称关系，通常称之为晶体结构；第三个层次是指各类显微镜（包括高分辨率电子显微镜）下观察到的材料内部组织结构——晶相与玻璃相的存在与分布，晶粒大小、形状与取向，气孔尺寸、形状与位置，各种杂质、缺陷和微裂缝的存在形式和分布以及晶界特征等等通常称之为材料的显微结构。

电子构型、晶体结构、显微结构的规律及与材料性能的关系是一个庞大而复杂的研究领域，本篇将着重介绍其中比较成熟的部分。

第一章 结晶状态

无机非金属材料中大多数是以结晶状态存在的物质，它们的性质是由晶体内部结构决定的，而晶体的结构又紧密地与晶体的化学组成相联系着。所以本章的任务，主要是研究晶体的组成和晶体结构的关系，有选择地介绍一些结构与性能的关系。

第一节 电子构型与原子键合

一、电子构型与量子力学

电子构型的知识是量子力学的重要成果之一。大量的实验证明电子、质子等微观粒子都具有波粒二象性，所以经典力学的方程不可能用来描述实物微粒的运动。实物微粒运动的规律应和波动方程有关，薛定锷(Sehr ödinger)方程正是在此思想基础上产生的。

描述波要用空间坐标和时间的函数 $\Psi(x,y,z,t)$ 并称之为波函数，波函数满足波动方程即

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}=\frac{1}{\lambda^2\gamma^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2}$$

也就是

$$\nabla^2\Psi=\frac{1}{\lambda^2\gamma^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2}$$

波函数 Ψ 等于零的各点不随时间而改变，这种波称为驻波，由此可导出驻波方程：

$$\nabla^2\psi + (\frac{2\pi}{\lambda})^2\psi = 0$$

ψ 描述了微观粒子的稳定态，所以 ψ 称为稳定态的波函数，通常就称它为波函数。由此导出的薛定锷方程是不含时的薛定锷方程：

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$$

或

$$H\psi = E\psi$$

其中 $H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V$，称为哈密顿算符。该方程表示对一个质量为 m，在势能为 V 的力场中运动的粒子来说，波函数 ψ 和粒子运动的稳定态相联系，若 ψ 是薛定锷方程的合理解，则每一个这样的解 ψ 都表示粒子运动的一个稳定态，与每一个 ψ 相应的常数 E 就是粒子在该稳定态的能量，$|\psi|^2 dv$ 就是粒子出现在体积元 dv 内的几率。

薛定锷方程在球坐标系中为：

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E + \frac{Ze^2}{r})\psi = 0 \quad (2\text{-}1\text{-}1)$$

设 ψ 是三个函数 $R(r)$，$\Theta(\theta)$，$\Phi(\phi)$ 的乘积，将此结果代入(2-1-1)，通过一系列化简变换，得到三个常微分方程：

$$\begin{cases} -\dfrac{1}{\Phi}\dfrac{d^2\Phi}{d\phi^2} = m^2 & (2\text{-}1\text{-}2) \\ \dfrac{m^2}{\sin^2\theta} - \dfrac{1}{\Theta\sin\theta}\dfrac{d}{d\theta}(\sin\theta\dfrac{d\Theta}{d\theta}) = \beta & (2\text{-}1\text{-}3) \\ \dfrac{1}{R}\dfrac{d}{dr}(r^2 - \dfrac{dR}{dr}) + \dfrac{8\pi^2 mr^2}{h^2}(E + \dfrac{Ze^2}{r}) = \beta & (2\text{-}1\text{-}4) \end{cases}$$

分别解这三个方程求 $\Phi(\phi)$，$\Theta(\theta)$ 和 $R(r)$ 等三个函数。

Φ 的解为：

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi} \quad (2\text{-}1\text{-}5)$$

由于 ϕ 是循环坐标，它从 0 到 2π 时为一周，所以为了保证 Φ_m 是 ϕ 的单值函数，必须有：

$$\Phi_m(\phi) = \Phi_m(\phi + 2\pi)$$

即

$$e^{im\phi} = e^{im(\phi+2\pi)}$$

这只有当 $m=0,\pm1,\pm2,\cdots$ 时才能使上式成立。只能取一些不连续变化的数值，则此物理量是量子化的。另外，同一角动量子数下，还有不同的取向，称为角动量的方向量子化，而这方向量子化是与磁性有关，故 m 称为磁量子数。

Θ 的解：

用 Θ 乘(2-1-3)式并移项后得：

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta + \beta\Theta = 0$$

用级数法求解时，只有 $\beta = l(l+1)$，$l=0,1,2,3,\cdots$ 以及 $l \geqslant |m|$ 才能得到收敛的解。这就又引进了一个量子数 l，并称为角动量量子数简称角量子数。用 $l(l+1)$ 来代替 β 得"联属勒氏微分方程"，在数理方程中常处理球函数，该方程形式如下：

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta + l(l+1)\Theta = 0$$

该方程的解叫做"联属勒氏函数"，通常用 $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ 来表示。加上归一化条件，有

$$\Theta_{lm}(\theta)=\left[\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot P_l^{|m|}(\cos\theta) \tag{2-1-6}$$

从式(2-1-6)可以看到在归化因子中有 $(l-|m|)!$ 一项，这表明 $|m|$ 最大取值只能是等于 l，而不能大于 l，否则就要出现负数。

R 的解：

将(2-1-4)式中的 β 换为 $l(l+1)$ 并经移项后，得：

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\left[-\frac{l(l+1)}{r^2}+\frac{8\pi^2m}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)\right]R=0 \tag{2-1-7}$$

对方程(2-1-7)求解后，所得能级 E_n 的表示式为：

$$E_n=-\frac{2\pi^2me^4Z^2}{n^2h^2},n=1,2,3,\cdots \tag{2-1-8}$$

(2-1-8)式中 m 是电子质量，不是磁量子数。n 为主量子数，不同的 n，决定了不同的能级。

方程(2-1-7)的解如下：

$$R_{nl}(r)=-\left\{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{\rho}{n}}\left(\frac{2}{n}\rho\right)^lL_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2}{n}\rho\right) \tag{2-1-9}$$

式中 $\rho=(2Z/na_0)r$，$a_0=h^2/4\pi^2\mu e^2$，$L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2}{n}\rho\right)$ 表示联合 Laguerre 多项式。(2-1-9)式中 $(n-l-1)!$ 一项表明 l 的取值至多是 $n-1$，因为若取值大于 $n-1$ 则出现负数。

接着，我们对波函数的性质进行分析：

①角量子数 l 和磁量子数 m 的意义

在经典力学中，粒子绕点 O 的角动量是一个矢量 $\vec{M}$，它等于从点 O 到粒子的位置 A 的矢量 $\vec{r}$ 和粒子的动量 $\vec{p}$ 的矢量积，即 $\vec{M}=\vec{r}\times\vec{p}=rp\sin\theta$。角动量在 z 轴上的分量为 M_z。

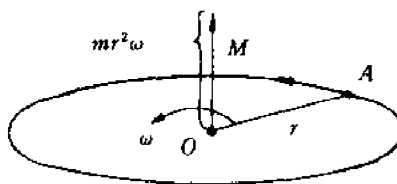


图 2-1-1　角动量示意图

由于 $\psi_{nlm}=R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$

以及量子力学算符概念，有

$$M_z\psi_{nlm}=R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial\phi}\Phi_m(\phi)$$

$$=m\frac{h}{2\pi}\psi_{nlm} \tag{2-1-10}$$

$$M^2\psi_{nlm}=l(l+1)\frac{h^2}{4\pi^2}\psi_{nlm} \tag{2-1-11}$$

(2-1-10)(2-1-11)两式说明，在氢与类氢离子中，电子绕原子核运动的角动量的绝对值 M 和角动量在 z 轴上的分量 M_z 都只能取一些不连续变化的数值

$$M=\sqrt{l(l+1)}\frac{h}{2\pi},(l=0,1,2\cdots,n-1)$$

$$M_z=m\frac{h}{2\pi},(m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l)$$

M 和 M_z 都是量子化的，前者说明角动量的大小是不连续变化的，后者说明同样大小的角动量在空间还可能有几种不同的取向。如 p 状态 $l=1$，$2l+1=3$，即 $m=0$，$m=\pm1$ 三种取向。角动量的值为 $\sqrt{l(l+1)}\frac{h}{2\pi}$，$l=1$ 则为 $\sqrt{2}\frac{h}{2\pi}$。对于 d 状态，$l=2$，$2l+1=5$，即 $m=0,\pm1,\pm2$ 五种

取向。角动量的值为 $\sqrt{6}\,\frac{h}{2\pi}$。如图 2-1-2所示。

②波函数和电子云的图像

完全波函数 ψ 为

$$\psi_{nlm}=R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$$

其中 $\Theta_{lm}(\theta)$、$\Phi_m(\phi)$是波函数的角度部分，$R_{nl}(r)$是波函数的径向部分。

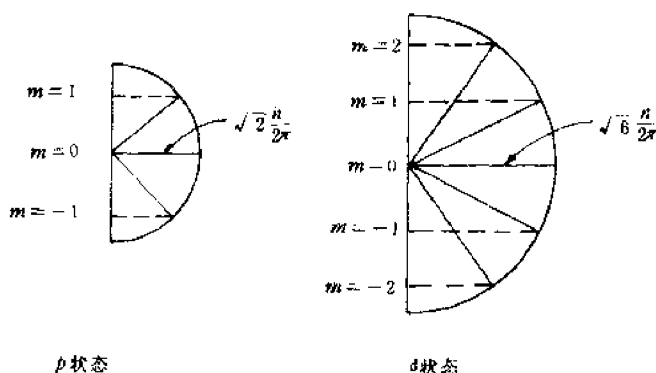


图 2-1-2 角动量的方向量子化

下面分别讨论电子云的径向分布和角度分布。

径向分布函数 $D_{nl}(r)=4\pi r^2R_{nl}^2(r)$

对于相同的 l 来说，n 愈大时，曲线的最高峰(主峰)离核也愈远，这意味着主量子数小的轨道大部分处于靠近核的外层，主量子数大的轨道大部分处于离核较远的外层。但各个轨道又都具有相互渗透的性质，例 2s 的第一个峰却渗透到 1s 峰的内侧去了，轨道的相互渗透性显然是实物微粒波动性的反映。

主量子数相同，角动量子数不同的轨道是角动量量子数 l 愈小的轨道的第一个峰钻得愈深(或第一个峰离核愈近)，因而其它电子对这种电子的屏蔽效应也愈小，故其能量也愈低，所以 $E_{3s}<E_{3p}<E_{3d}$。这种钻得愈深的现象称为穿透效应。

角度分布函数 $Y_{lm}(\theta,\phi)=\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$ 的球极坐标图，作图方法如下：从坐标原点引出方向为(θ,ϕ)的直线，直线的长度取 $Y_{lm}(\theta,\phi)$的绝对值，所有这些直线的端点在空间形成闭合的曲面，曲面内根据 $Y_{lm}(\theta,\phi)$为正或负标记正号或负号。这类图形直接反映出波函数在同一球面的不同方向上的相对大小和符号的正负，这对于讨论化学键的生成、变化和分子的构型等都有重要作用。因为 $Y_{lm}(\theta,\phi)$与主量子数 n 无关，所以只要角量子数 l 和磁量子数 m 相同，这些波函数的角度部分也就相同了。例如 $2p_z$，$3p_z$ 和 $4p_z$ 由于它们的量子数 l 和 m 均相同，故它们的极坐标图完全一样，下面举例说明具体画法。

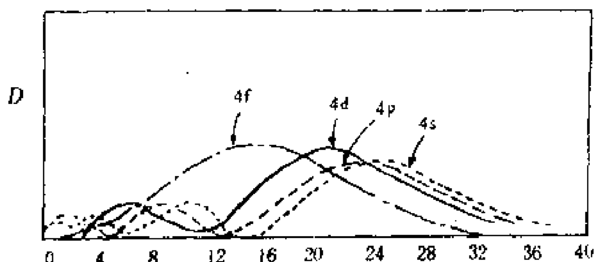


图 2-1-3 穿透效应图示

例如，s 状态，$l=m=0$，代入公式(2-1-5)

$$\Phi_m=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi},m=0,\Phi_0=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$\Theta_{lm}=\left[\frac{2l+1}{2}\cdot\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{\frac{1}{2}}P_l^{|m|}\cdot\cos\theta$$

由于 $m=l=0$，则有：

$$\Theta_{00}=\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}=\frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$Y_{00}=\Phi_0,\Theta_{00}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

此结果说明 s 状态的波函数与角度无关，分布是一个球面。

其它可用类似方法得到 p 状态的哑铃形和 d 状态的梅花形。

在作 $Y_{lm}(\theta,\phi)$ 的球极坐标图时，如果在方向为 (θ,ϕ) 的直线上所取的长度改为 $Y_{lm}^2(\theta,\phi)$，则得到电子云的角度分布图。这种图形表示在同一球面上各点几率密度 $|\psi_{nlm}|^2$ 的相对大小。两种图形极为相似，只是电子云的角度分布图看起来要比对应的 Y_{lm} 图"瘦"一些，其它的主要特征均没有改变。所以 s 电子云为球形，p 电子云为哑铃形，d 电子云为梅花形。

③自旋量子数的来历

自旋量子数并不是求解薛定锷方程所得到的结果，而是从斯特恩-盖拉赫实验中认识到的。

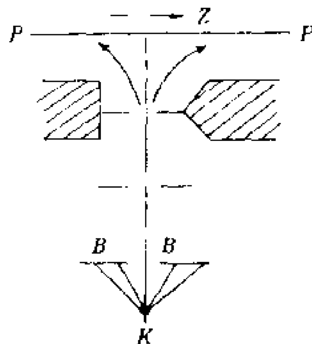


图 2-1-4 斯特恩-盖拉赫实验

在图 2-1-4 中由源 K 射出的处于 s 态的氢原子束通过狭缝 BB 和不均匀磁场，最后射到照片 PP 上，实验结果是照片上出现两条分立的线，这说明氢原子具有磁矩，并且原子的磁矩在磁场中只有两个取向。由于实验中用的射线是处于 s 态的氢原子，角量子数 $l=0$，原子没有轨道角动量，因而也没有轨道磁矩(即 $m=0$)，所以此时原子所具有的磁矩是电子固有的磁矩，即自旋磁矩。

④四个量子数和保里原理，可以决定在非受激原子中各壳层中所能容纳的最多电子数。

描述一个核外电子的状态需要四个量子数，即：

主量子数 n　　　　$n=1,2,3,\cdots$

角量子数 l　　　　$l=0,1,2,3,\cdots,n-1$

磁量子数 m　　　　$m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l$

自旋量子数 m_s　　　　$m_s=\pm\frac{1}{2}$。

按保里原理，在同一原子中不能有四个量子数 n,l,m 和 m_s 完全相同的电子，或者说每一个量子数 n,l,m 和 m_s 所确定的状态，只能容纳一个电子。根据保里原理和各个量子数的取值，我们很容易算出原子中主量子数 n 相同的电子壳层所容纳的电子数最多为 $2n^2$。这是因为，对于每一个角量子数 l，磁量子数 m 可以取 $2l+1$ 个数值(如 $l=1$，则 $m=2\times1+1=3$，取 $0,+1,-1$)。这 $2l+1$ 个数值都可以和自旋量子数的两个数值配套，这就有 $2(2l+1)$ 个取值的组合，但量子数 l 本身可以取 $0,1,2,\cdots,n-1$ 中任何一个数值，所以对于给定的主量子数 n，可容纳最多的电子数为

$$
\begin{aligned}
\sum_{l=0}^{n-1}2(2l+1) &= 2[1+3+5+7+9+\cdots+(2n-1)] \\
&= 2\left\{\frac{n}{2}[1+(2n-1)]\right\} \\
&= n(1+2n-1) \\
&= 2n^2
\end{aligned}
$$

⑤填充次序与距核距离

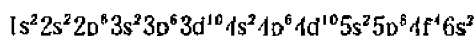
原子处于基态时，核外电子排布遵循以下三原则：

第一，保里不相容原理：在一个原子中，没有两个电子有完全相同的四个量子数，也就是说一个原子轨道最多只能排两个电子，而且这两个电子自旋方向必须相反。

第二，能量最低原理：在不违背保里原理的条件下，各个电子将优先占据能量较低的原子轨道，使体系的能量处于最低，这样的状态是原子的基态。

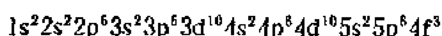
第三，洪特规则：在能量相等的轨道上，自旋平行的电子数目最多时，原子的能量最低。所以在能量相等的轨道上，电子尽可能分占不同的轨道，且自旋平行。

根据上述原则，可将核外电子进行填充。举例如下：Cr^{3+}-Al_2O_3（红宝石）和 Nd^{3+}-YAG 皆为激光晶体，但发现 Cr^{3+} 的光谱性质受到基质晶格场的影响很大，而 Nd^{3+} 则受基质晶格影响小，其原因可用各自的填充次序和距核距离来解释。Nd 的原子序数为 60，核外电子排布如下：



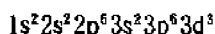
$$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^64f^46s^2$$

Nd^{3+} 的核外电子排布：



$$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^64f^3$$

丢失 3 个电子后，$4f^3$ 电子在 4s、4p、4d、5s、5p 的主峰之内（见图 2-1-3）。虽然由于能量关系进一步激发的光谱性质是由 $4f^3$ 决定，由于在许多其它电子的包围下，基质晶格场对其光谱性质的影响是较少的。而 Cr^{3+} 的情况并非如此，其核外电子排布如下：



$$1s^22s^22p^63s^23p^63d^3$$

距核距离比 3d 远的电子只有 $3p^6$，屏蔽作用远没有 Nd^{3+} 的大，所以 Cr^{3+} 的光谱性质受基质晶格场影响大。

二、电子构型对材料性质的影响

(1)外层电子构型上的相似性必然造成化学性质上的相似性，镧系、锕系的例子最为典型，无机化学中已讨论过，这里不再重复。

(2)直接影响材料的光学性质

①折射率 n。根据麦克斯韦电磁场理论，光在物质中的传播速度 $v=\frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}}$；其中 ε 为电容率，μ 为磁导率。

$$n=\frac{c}{v}=\frac{\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}}}{\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_1\mu_1}}};n^2=\frac{\varepsilon_1\mu_1}{\varepsilon_0\mu_0}$$

若忽略磁导率的影响则有 $n^2=\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0}=\varepsilon$；$\varepsilon$ 为相对介电常数，此结果说明光的折射率与材料的相对介电常数有关，而 ε 又与原子或离子的极化率有关。光波的频率很高，仅有电子位移极化与之能同步振动，故光波入射到材料中之后直接作用对象是核外电子，特别是最外层电子与原子核的作用力愈小，愈容易产生电子位移极化，折射率也就愈大。

②颜色。无机固体的色彩通常是由于在可见光谱区存在着吸收带。当吸收带从透射光束中除去了某种颜色，人眼就收集了剩余的颜色，即"看到"了所除颜色的补色，而吸收带的产生主要是存在各种类型的电子跃迁造成。显然，吸收带和颜色主要取决于离子的本质，其次取决于晶体场的强度和对称性，离子或原子的电子构型最为重要。这点在讨论完光谱性质之后就更清楚。

③光谱性质。描述一个核外电子状态需要四个量子数，再根据保里原理、能量最低原理和洪特规则可得到核外电子的排布（或称电子构型，电子组态），这说明了原子中各个单电子的状态，但还不足以说明整体的原子状态。由于原子中各电子之间的排斥作用相当复杂，而且电子的轨道运动和自旋运动所产生的磁矩之间也存在着相互作用，所以原子的状态并不是各单个

电子状态的简单加和。原子状态的变化可以从原子光谱中反映出来，不同的电子构型，电子的轨道角动量与自旋角动量之间的耦合结果也不同，其结果就是表现出不同的原子光谱，目前已可根据一些原子的电子构型通过轨道角动量和自旋角动量的耦合规律导出其原子光谱项。

(3)影响键的类型

众所周知，由共价键组成的物质和由金属键组成的物质在性质上有很大差别。而什么因素决定了形成某种物质时键的类型呢？仍然是组成该物质各原子的电子构型。电子构型不同的原子其第一电离能 I 和亲和能 Y 不同。通常将 $I+Y$ 称做原子的电负性，用来量度原子对成键电子吸收能力的相对大小，用 X 表示($X=I+Y$)。

有了电负性的数据就有了定量的说法，如非金属原子容易得到电子的倾向也反映在它们的电负性数值高上，其电负性值是2.1到4.0之间。相反，所有金属的电负性值都低于2.0。从电负性数值大致可以估计键的性质，当 X 小于2，电负性相近(或相等)者结合为金属键；当 X 大于2.1，电负性相近(或相等)者结合为共价键；电负性差值大于1.7者为离子键。举例如下：

单键名称	电负性差值	离子性百分数
Na—Cl	3.1−0.9=2.2	70%
Nb—O	3.5−1.7=1.8	55%
Mo—O	3.5−2.1=1.4	39%
Si—O	3.5−1.9=1.6	47%

共价键和离子键之间并没有不可逾越的鸿沟。只有当两原子对成键电子吸引能力完全相同时，才能得到非极性的共价键。一般情况下，由于两种不同元素的原子对成键电子的吸引总不完全相同，所以不同种类原子间的共价键总是有极性的，这种键称为极性共价键。极性共价键可以看作是介于共价键和纯离子键之间的过渡状态。在这个意义上，我们有时用部分离子性来表示键的极性。两个元素之间的电负性差别愈大，它们之间键的离子性也就越大。如果键的离子性超过50%，就可以认为它是离子键。

三、共价键的本质

共价键的本质始终是一个比较复杂的问题，相同原子到底靠什么力结合在一起？为什么共价键有方向性和饱和性以及单电子键和三电子键？人们探索了将近一个世纪。从1857年开库勒开始，研究有机化合物碳原子之间的结合力，直到1914～1919年间路易士提出共享电子对的学说，但仍然不能说清"共享电子"的确切含意，更不能解释共价键的方向性和饱和性。1927年海特勒和伦敦首次用量子力学处理了氢分子，这是现代化学键理论的开端，这时共价键本质才获得初步的解答。

在讨论共价键分子轨道理论时，已知交换积分(或 β 积分)在降低体系能量方面起着重要作用。更详细地说就是两个同核原子在相互靠近时，之所以相吸引，能量降低主要是 β 积分的作用。可以说要搞清楚共价键形成的本质最重要的是搞清楚 β 积分的物理机制。

交换能的出现是量子力学中的特有结果，是由于空间波函数对两粒子的交换必须对称或反对称的缘故，因此用经典力学的语言就无法表达。交换能不仅是解释共价键的基础，而且对铁磁现象的理解也具有重要意义。

第二节　分子轨道与能带

物理学家习惯用能带理论来处理固体物理性质方面的问题，而化学家则习惯用各种价键理论包括分子轨道理论来说明各种化学现象和物理性质，这之间缺乏沟通。而随着材料科学的发展和深入，这种沟通已势在必行。事实上量子化学的发展恰恰正是由传统的价键性转为单电子近似法，后者的表示形式为分子轨道法，其概念与能带理论的基本概念是完全一致的。能带理论是单电子模型对晶体的应用，它基本上等于量子化学中的分子轨道法。在能带理论范围内晶体的电子结构的研究可简化为解方程($H\psi=E\psi$)，即求有效单电子哈密顿算符的本征值和本征函数，这样得到的单电子本征函数被称为 Bloch 函数。分子轨道理论则认为成键电子的运动应遍及整个分子范围，而每个电子的运动状态可用单电子波函数来描述，因此可以看出 Bloch 函数和分子轨道是类似的。只是 Bloch 函数在整个体系上是离域的，而分子轨道则是局限在一个分子范围内。Bloch 函数必须表示为晶体中所有原子的原子轨道线性组合的形式。

两种理论能够各自独立存在，其原因是，基本概念是同一的，都是根据薛定锷方程，按单电子模型进行数学处理。在解释实际问题时各有特色，互相弥补。例如，解释金属、原子晶体的导电性、绝缘性和半导体性质用能带理论是很方便的。但对于分子晶体，就需要分子轨道理论。用分子轨道理论解释金刚石与石墨之间电导率的极大差异也是比较方便而圆满。

分子轨道理论在结构化学中已讨论过，这里简要地、定性地介绍一下能带的概念。深入的理论探讨是固体物理的任务，分子轨道理论和能带论的真正沟通是固体量子化学的任务。

在自由原子中，电子的本征态是处于各分立的能级上，电子在某一能级上的几率可以用它的波函数来表示，各能级的能量也可以具体地标明。当无数的原子紧密堆积在一起构成固体时，电子的状态发生了根本的变化。固体中电子的能级变得很密集，形成准连续的分布，这时要去辨明每个能级上的能量和电子的分布情况是没有意义的。然而电子在原子的束缚态和电子在晶体中共有化态之间存在着一定的联系。例如，在一些绝缘固体中，电子在一个原子附近，将主要受到该原子场的作用，其它原子场只有次要的影响，在这种情况下，原子态和电子共有化运动状态之间有着很直接的联系。所谓"紧束缚近似"便是一种概括这种情况的近似方法，它把原子的能级和晶体中的能带联系起来加以考虑。

我们以 Na 原子形成金属的过程为例来理解能带的形成同时回顾一下金属键的本质。在结构化学已知金属键可视为多原子共价键的极限情况，所谓极限是指什么?因为共价键都是一些得电子能力强的原子组成，而 Na 是容易失电子的，所以说看成是一种极限情况。Na 原子的电子构型是：



$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$$

最外层的 $3s^1$ 可以互相结合成 σ 键，所以两个 Na 原子可以通过 σ 键结合成双原子分子 Na_2，即



$$Na_2[(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\sigma^* 2p_x)^2(\pi^* 2p_y)^2(\pi^* 2p_z)^2(\sigma 3s^2)]$$

考虑到内层，成键、反键互相抵消，可简略写成：



$$Na_2[KK, LL(\sigma 3s)^2]$$

由 Na 原子形成 Na_2 的过程可描述为两个 Na 原子相互靠近，它们的 3s 电子云发生重叠。按分子轨道理论，两个 3s 轨道可以组合成两个分子轨道：一个是成键轨道($\sigma 3s$)，其能量 E_1 低于原子轨道的能量 $E(3s)$；另一个是反键轨道($\sigma^* 3s$)具能量 E_2 高于原子轨道的能量 $E(3s)$。两个价电子填入成键轨道($\sigma 3s$)，反键轨道则为空轨道。当 8 个钠原子相等的距离排列而互相作用时，就会形成 8 个能级，其中 4 个是成键的，4 个是反键的。当 1mol 钠原子结合成金属钠时，将形

成阿伏加德罗数 N 那么多的能级。由于 N 是很大的数，故相邻分子轨道的能级差非常微小，即 N 个能级实际上构成一个具有一定上限和下限的能带，能带的下半部分充满了电子，上半部分则空着。图 2-1-5(a)、(b)、(c)表示了上述三种情况。

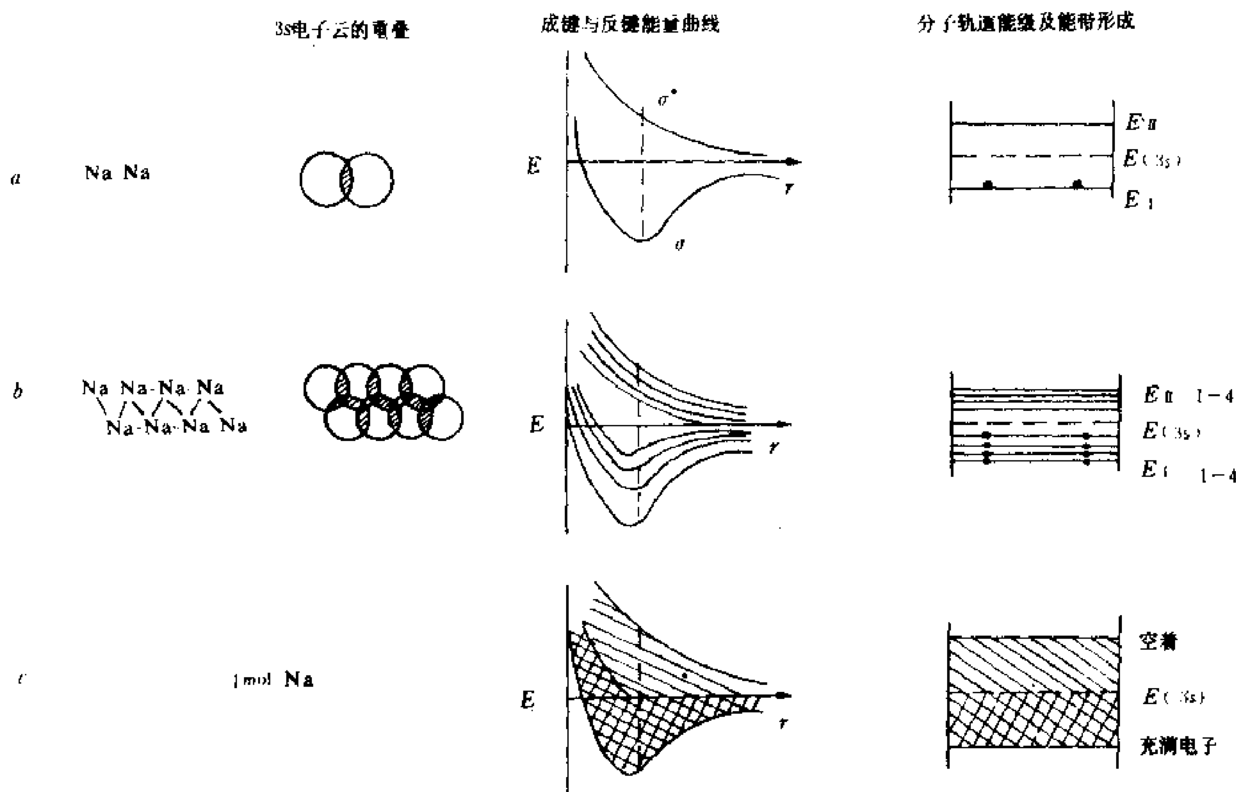


图 2-1-5　金属键与能带的形成

实际上，当原子紧密堆积结合成晶体时，能量相近的各能级的电子轨道都发生重叠，只是最外层电子轨道重叠的程度最大，电子共有化特征最显著，形成的能带较宽。内层电子轨道互相重叠程度小，与在单个原子中的能级差不多，见图 2-1-6。

虽然所有固体都包含大量的电子，但有的具有很好的电子电导，有的则几乎没有电子电导，这曾长期得不到解释。能带论提出后对为什么有导体、绝缘体和半导体的区别提出了理论上的说明。

①满带电子不导电。在一个完全为电子充满的能带中，即使在外电场作用下仍保持整个能带处于均匀填满的状态，并不产生电流。

②部分填充的能带和满带不同，在外电场作用下可以产生电流。

在上述考虑的基础上，对导体和非导体可以提出如图 2-1-7 所示的基本模型：在非导体中，电子恰好填满最低的一系列能带，再高的各带全部都是空的，由于满带不产生电流，所以尽管存在很多电子，并不导电；在导体中，则除去完全充满的一系列能带外，还有只是部分地被电子填充的能带，后者可以起导电作用，常称为导带。

根据能带理论，半导体和绝缘体都属于上述非导体的类型。半导体的导电性往往是由于存在一定的杂质，对于能带填充情况有所改变，使导带中有少数电子，或满带中缺了少数电子，从而导致一定的导电性。即使半导体中不存在任何杂质，也会由于热激发使少数电子由满带热激发到导带底产生所谓本征电导。激发电子的多少与图中所示的禁带宽度密切有关。半导体和

绝缘体的差别就在于半导体有较窄的禁带，因此具有不同程度的本征导电性；绝缘体则具有较宽的禁带，激发电子数目极少，以至没有可察觉的导电性。

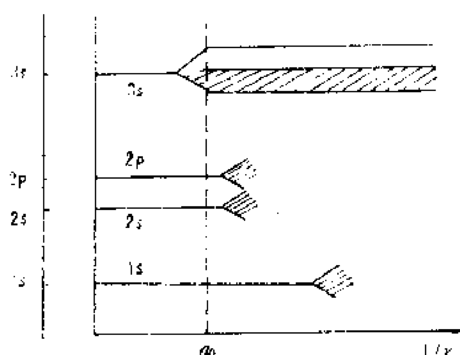


图 2-1-6　钠原子相互结合在一起时，能级变宽成能带，外层电子能级首先变宽

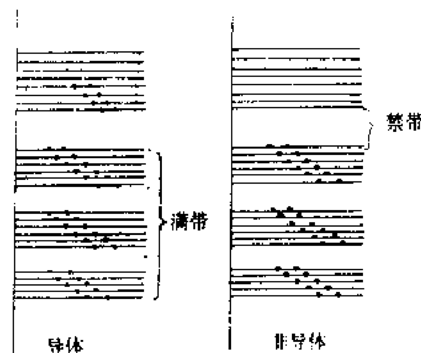


图 2-1-7　导体和非导体的能带模型

下面举几个实例。金属钠是前面已较详细讨论过的，每个钠原子最外层有 3s 态的一个价电子，根据紧束缚近似与各满壳层的原子态对应有相应的能带，若有 N 个钠原子组成的一块金属钠则每个能带能容纳正反自旋的电子 $2N$ 个，这样原来填充原子满壳层的电子正好充满相应的能带，与 3s 态对应的能带也同样可以容纳 $2N$ 个电子，然而对于碱金属原子钠来说对应 3s 态只有 N 个电子，这只能填充能带的一半，部分填充的能带是可以导电的，故钠金属是典型的金属导体。

二价碱土金属最外层有两个 s 态的价电子，似乎 $2N$ 个价电子应正好填满相应的能带，形成非导体，而实际上它们仍是金属导体。这是由于，在这些晶体中，与 s 态对应的能带和上面的能带发生重叠，$2N$ 个电子尚未充满相应能带，就已开始填入更高的能带，结果成为导体，X 射线谱分布明显地表明在这种情况下确实发生了能带间的重叠。

金刚石是原子晶体，典型的绝缘体。碳原子的原有电子构型是$(1s)^2(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1$。根据杂化轨道理论，这些碳原子在形成金刚石时，将出现 sp^3 杂化，即碳原子 2s 上的一个电子被激发到一个空着的 2p 轨道上去，这就是有四个未成对的电子，即$(2s)^1(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)^1$。在这个可以容纳 8 个正、反自旋电子的壳层中有 4 个价电子。在金刚石结构中，每个晶胞含有 8 个碳原子，每个原胞（立方面心格子的原胞相当于 1/4 的晶胞）包含 2 个原子，它们组成公有化轨道时必有一组是成键的、一组是反键的，合起来有 8 个能级，每个能级可容纳正、反自旋 2 个电子，现共有 8 个价电子，正好填满成键的 4 个能级上（是图 2-1-8）。在 N 个原胞的晶体中，有 $2N$ 个碳原子，每个碳原子是 4 个价电子，因此共有 $8N$ 个价电子正好填满由成键轨道组成的能带上，而反键轨道形成的能带则全部是空着，空带和满带之间隔有禁带形成了典型的非导体。金刚石的禁带较宽，因此是绝缘体。

石墨虽然也都是碳原子组成的晶体，却是各向异性的半金属，必须配合用分子轨道理论才能解释清楚其中的差别。按分子轨道理论，石墨层上的每一个碳原子以 sp^2 杂化轨道和 p_π 轨道与 3 个近邻原子成键。每一个 CC_3 结构单元包含 3 个 $\sigma(sp^2)$成键轨道，3 个 σ^* 轨道以及四个 π 轨道（一个 π 成键轨道，一个 π^* 反键轨道和 2 个简并的 π^0非键轨道），见图 2-1-8。组成这样 1 个基团的 10 个电子填满 σ 和 π 轨道并填满 π^0轨道的一半，于是在石墨中就有了部分填满带，它为金属特征提供了解释。在同一平面还有更多的原子轨道，因为原子间距离较短而存在着重

叠。这样，带加宽了，而平行于石墨层的导电率也增大了。

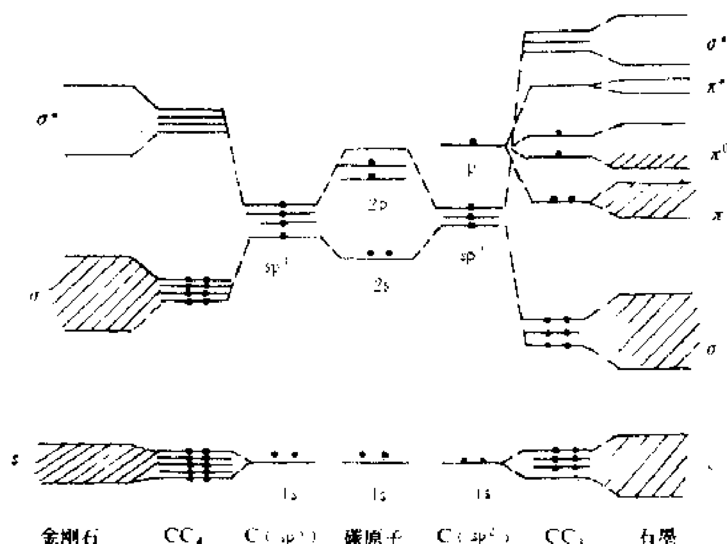


图 2-1-8　金刚石和石墨的能级图及能带图

第三节　单质晶体

按照晶体中原子之间结合力的本质(即化学键)的类型，可把晶体分为离子晶体、共价晶体(或原子晶体)、金属晶体、分子晶体。其中离子晶体是由正、负离子以离子键结合起来的晶体；共价晶体是原子之间靠共价键结合起来的晶体；分子晶体是构成晶体的结构单元是分子，分子内的原子是靠共价键结合而分子与分子之间是靠范德华力而结合的晶体；组成晶体的原子是由金属键结合起来的，称之为金属晶体。

同一种元素组成的晶体称为单质晶体，它包括了共价晶体、金属晶体和分子晶体。

一、由金属元素组成的单质晶体

1. 结构与球的密堆积

从周期表中可以看到，金属单质晶体的结构属于 A_1，A_2，A_3 三种型式的有 58 种，占金属元素的大多数。所以这三种型式的堆积方式以及相应的格子类型应较详细地讨论一下。

图 2-1-9 示出了这三种型式的晶格和堆积方式。在这三种典型的金属结构型中，与 A_1 和 A_3 相应的两种密堆积各称为立方与六方最密堆积。它们的空间利用率均为 74.05%，圆球的配位数各为 12。与 A_2 相对应的立方体心密堆积，空间利用率为 68.02%，圆球的配位数为 8。从图 2-1-9 中可以看出六方紧密堆积，是 2 个六方底心格子交迭在一起形成 *AB*，*AB*，…的堆积。立方紧密堆积对应的是立方面心格子，只要把立方面心格沿对角线方向观察就可看出是 *ABC*，*ABC*，…的堆积。立方体心堆积和立方体心格子的对应关系从图中一目了然。

为什么金属晶体大多数是最紧密堆和密堆积呢？因为金属是由数目众多的 s 轨道所组成，金属原子按紧密的方式堆积起来，才能使各个 s 轨道得到最大程度的重叠，从而使金属结构最为稳定。同时，由于 s 轨道没有方向性，它可以和任何方向的相邻原子的 s 轨道重叠。相邻原子的数目在空间几何因素允许的条件下并无严格限制，因此金属键既没有方向性，也没有饱和性。这也是能够使金属原子按紧密的方式堆积起来的先决条件。

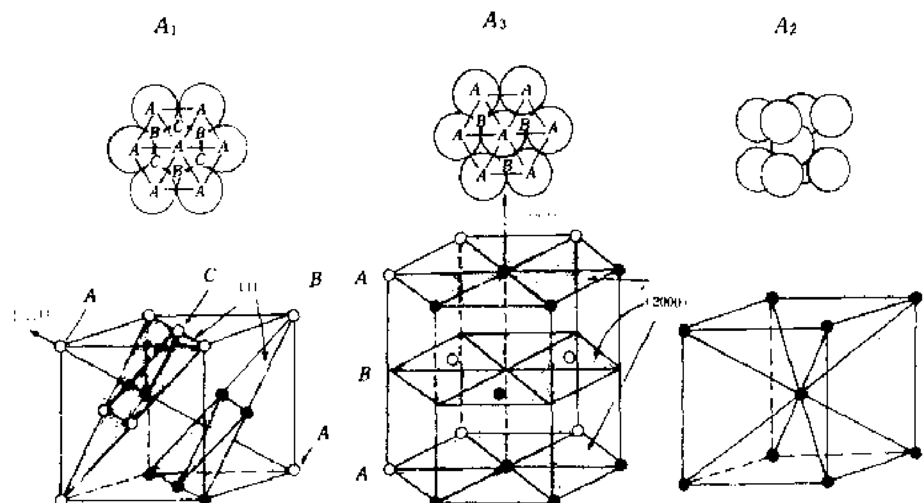


图 2-1-9　三种主要金属结构及相应密堆积方式

为什么有的金属形成 A_1，有的形成 A_2 或 A_3 呢？首先讨论 A_2 型式的金属结构是在何种情况下出现？许多金属单质采用体心密堆积结构(即 A_2)，但体心密堆积并不是最紧密堆积。这一现象说明影响晶体结构的因素除堆积紧密之外，还有其他因素的影响，例如参加成键的价电子数及其轨道的影响等。碱金属和铜、银、金两系列之间的差别是比较典型的。碱金属原子外层电子皆为 ns^1，因此为了实现最大限度的重叠，当然原子之间互相靠拢一些为稳定，配位数为 8 的一圈其键长比配位数为 12 的一圈之键长当然是短一些，也就是说 A_2 型结构对碱金属来说是合适的、稳定的。铜、银、金元素由于在 $4s^1$，$5s^1$，$6s^1$ 之内都具有 d^{10} 的电子构型，这意味着 d 轨道五个方向上电子全占满。这些不参加成键的完整的 d 轨道，在原子进一步靠近时产生斥力，使原子难于进一步接近，因此，接触距离较大的 A_1 型结构就比较稳定了。这就是铜、银、金都具有 A_1 型结构的原因。

A_1 和 A_3 两种最紧密堆积进行仔细分析发现了一些差别。在两种结构中每个原子均有 12 个最近邻，距离为 d；有 6 个次近邻，距离为 $\sqrt{2}d$；从第三近邻起，两种堆积有一定差别，根据计算，这种差别可导致六方最密堆积的自由焓比立方最密堆积的自由焓低 0.01%左右。所以有些金属常温下采用六方最密堆积，而在高温下由于 A_1 的无序性比 A_3 的大，即 A_1 型比 A_3 型具有更大的熵值，所以由 A_3 型向 A_1 型相变时 $\Delta S>0$。从 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ 来看，本来这两种变体间自由焓差值就不大，若温度升高 $T\Delta S$ 一项增大，就很可能使 $\Delta G<0$，从而高温下以 A_1 型存在比较稳定。

为什么还会有 A_1、A_2、A_3 以外的结构类型呢？这通常是和这些金属的键型由金属键向共价键过渡有关，例如锡是 A_4 型结构，和金刚石相似，锑是 A_7 型结构，其原子间结合力共价键占有明显的成分。

最后讨论等大球紧密堆积中的八面体空隙和四面体空隙。用等大球模型叠放在一起，很容易看出在一个球周围有 8 个四面体空隙和 6 个八面体空隙。因此，对于有 n 个等大球堆积起来的系统，四面体空隙有 $\frac{n\times8}{4}=2n$ 个，八面体空隙应有 $\frac{n\times6}{6}=n$ 个。

2. 金属键的结构特征与金属的特性

(1)不遵守定比定律和倍比定律。金属键不具有方向性和饱和性，但这和无方向性、饱和性的离子键的情况并不相同。在离子晶体中，为了维持电中性，正负离子在数目上应具有一定比例，这就产生定比与倍比定律中所反映的规律性。在合金中，电的中性并不取决于各种原子的

相对数目，因此金属往往很容易形成成分可变，不遵守定比与倍比定律的金属化合物。

(2)塑性好，有延展性。金属的导电性和导热性等都起源于金属中的自由电子，但这并不充分地反映金属晶体中的结构特点。为了进一步揭露金属晶体中的结构特点，我们来讨论一下金属所特有的力学性质——延展性。金属一般都可被锤打成薄片，而无机非金属材料则往往是脆性的。金属的范性变形系外力促使晶体中各部分沿某一原子面，在某一方向滑动的结果。经研究，铝晶体受到张力后，晶体变长，并非原子之间距离拉长，而是晶体中各部分已沿(111)面平行的原子层，在与[110]平行的方向上移动周期的整倍数。因此晶体虽然变长了，但整个晶体仍然具有完好的周期性结构，当外力消失后就回复不了原状了(后面讨论到位错时还要分析滑移时的细节)。显然，从滑动过程分析，能否顺利进行的条件主要在于晶体中是否存在着一些滑动起来阻力不大而又很快能进入新的平衡位置的原子层。典型的金属结构，由于结合力没有方向性、配位数高、结构简单等原因，对滑动过程的顺利进行，提供了十分有利的条件。对于原子晶体的金刚石结构，要使滑动方向、键角方向、滑动周期都碰巧一致是比较困难的。在离子晶体中，虽然离子键也没有方向性，但是滑动过程中许多方向上有正负离子吸引，邻近同号离子的推斥，使得滑移过程难以进行。

即使在金属中仍然有延展性的好坏，如铜、银、金的延展性就更突出，何故？这是由于铜、银、金存在完整的d-电子层，有互斥作用，使得s-电子重叠时难以进一步靠近，从而形成接触距离较大的A_1型结构。而A_1型结构比起A_2、A_3型结构以及其他更复杂的结构有最多的滑移系统，所谓滑移系统是指滑移面和滑移方向的组合。滑移系统数目愈多，越易产生塑性变形，反之材料呈脆性。A_1型即面心立方型的金属有12个滑移系统，即4个{111}面，在这些面上原子堆积密度最大，面和面间距也最大。每个面有三个方向[$\bar{1}$01][01$\bar{1}$]和[$\bar{1}$01]供滑移，(见图2-1-10)，这样一共就有12个滑移系统。而刚玉Al_2O_3，塑性变形受到严格限制，因为它只有一个滑移面(001)和两个滑移方向。

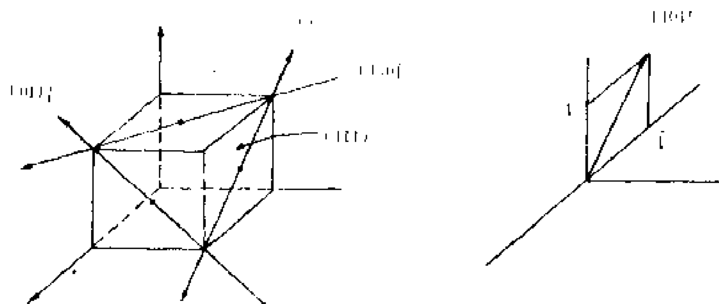


图2-1-10 立方面心格子中的滑移系统

从铜、银、金延展性的讨论，可以看到化学成分、电子构型、成键、晶体结构与性能之间的关系是很明显的。

二、非金属元素单质的晶体结构

1. 惰性气体元素的晶体

惰性气体原子具有完整的电子层，它们之间并不形成化学键，低温时形成晶体是通过微弱的没有定向性的范氏引力直接凝聚成晶体。由于键的性质，故晶体也是紧密堆积成分子晶体，从周期表上看惰性气体的晶体结构皆为A_1和A_3两种类型。

2. 其它非金属元素单质的晶体结构与8－N规则

①8－N规则：某非金属元素在周期表中的族次为N，则该元素的原子在共价结合中可生

成 $8-N$ 个单键。因此，如果非金属元素的单质中确能以单键与其他原子结合的话，则每个原子的周围应有 $8-N$ 个最近邻。这个规则是休谟-饶塞里(Hume-Rothery)指出的，称之为 $8-N$ 规则。

例如，Ⅶ族：$8-N=1$，它们的晶体结构就是以双原子分子，再以范氏力结合排列起来。

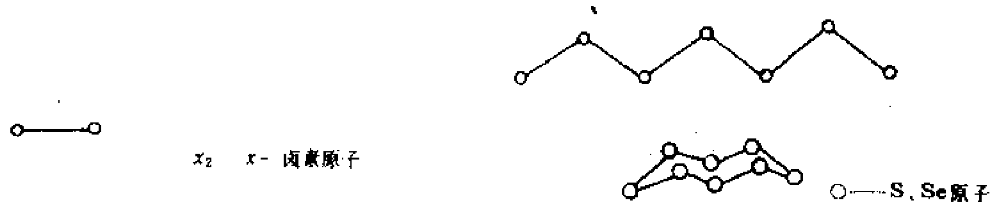


图 2-1-11　　　　图 2-1-12

Ⅵ族：$8-N=2$，它们的晶体是无限链状的分子，再以范氏力结合起来。

Ⅴ族：$8-N=3$，以无限层状的"分子"再以范氏引力结合成晶体，每个原子周围是三个原子。

Ⅳ族：$8-N=4$，C、Si、Ge 皆为金刚石结构，每个原子周围有 4 个原子，石墨例外(石墨 O_2、N_2 它们都不是形成单键，故均不符合 $8-N$ 规则)。氧是三键，一个 σ 键和二个三电子 π 键。N_2 是一个 σ 键和二个 π 键，石墨是 sp^2 杂化后和同一层上的 C 形成 σ 键余下的 p_z 电子轨道形成离域 π 键。

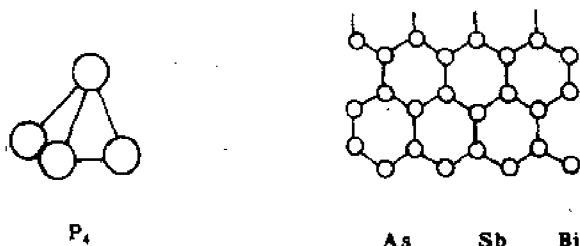


图 2-1-13

②金刚石结构与石墨结构的理解。

金刚石，空间群 $O_h^7=Fd3m, a=0.356\text{nm}$

图 2-1-14 示出了金刚石结构图。我们利用空间群符号对该结构进行分析。F，表示面心立方格子，在金刚石结构中可以看成是二个面心立方格子沿立体对角线错开 1/4 对角线长度穿插在一起。d，表示在$\perp a$ 方向上有一个沿对角线方向滑移 1/4 对角线长度的滑移面。3，表示在 $a+b+c$ 方向上有一个三次轴。m，表示在 $a+b$ 方向上有一个反映面。金刚石更详细的空间群符号是 $O_h^7=F\frac{4_1}{d}\bar{3}\frac{2}{m}$；$4_1$，为四次螺旋轴，从图 2-1-14 的投影图中一目了然。$\bar{3}$即 L_i^3，沿立方体立体对角线方向。2 次轴不易理解，图 2-1-14 中示出了二次轴的方位与高度。在金刚石结构中，每个碳原子均按四面体方向和四个碳原子以共价键连接。石墨，空间群 $D_{6h}^4=P\,6_3/m\,mc$(在六方晶系中空间群符号的方位顺序是 $c, a, 2a+b$，符号 P 和 C 通用，六方底心格子的 1/3 就是 P，整个格子就是 C)，图 2-1-15 示出了石墨结构。将晶胞的轮

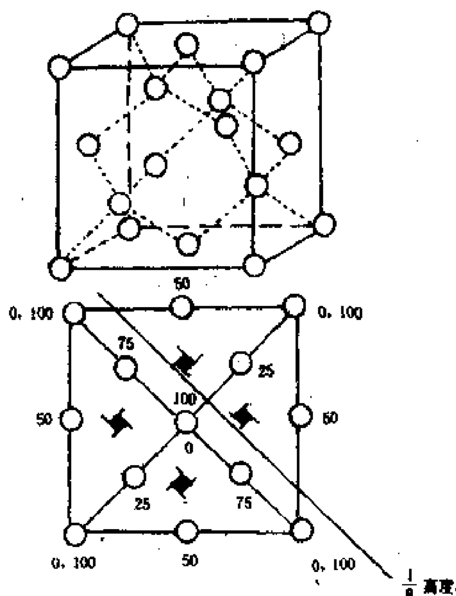


图 2-1-14　金刚石结构

虚线勾出就可看出是简单格子 P。沿 c 轴有一个六次螺旋轴，6_3 表示某一原子绕该轴螺旋上升要转过三个晶胞才重复到原来的位置，图 2-1-15 画出了三个晶胞的高度，图中原子 1 经过三个晶胞转到 7 的位置才与 1 位置重复，此说明有 6_3 轴存在。$\perp c$ 轴有一个对称面 m，这容易理解，比如此对称面 m 在 B 层的位置，两边 A 层正好互为反映对称，$\perp a$ 方向的对称面 m 以及 $\perp 2a+b$ 方向的 c 向滑移面参看图 2-1-15 右边的投影图就可一目了然。

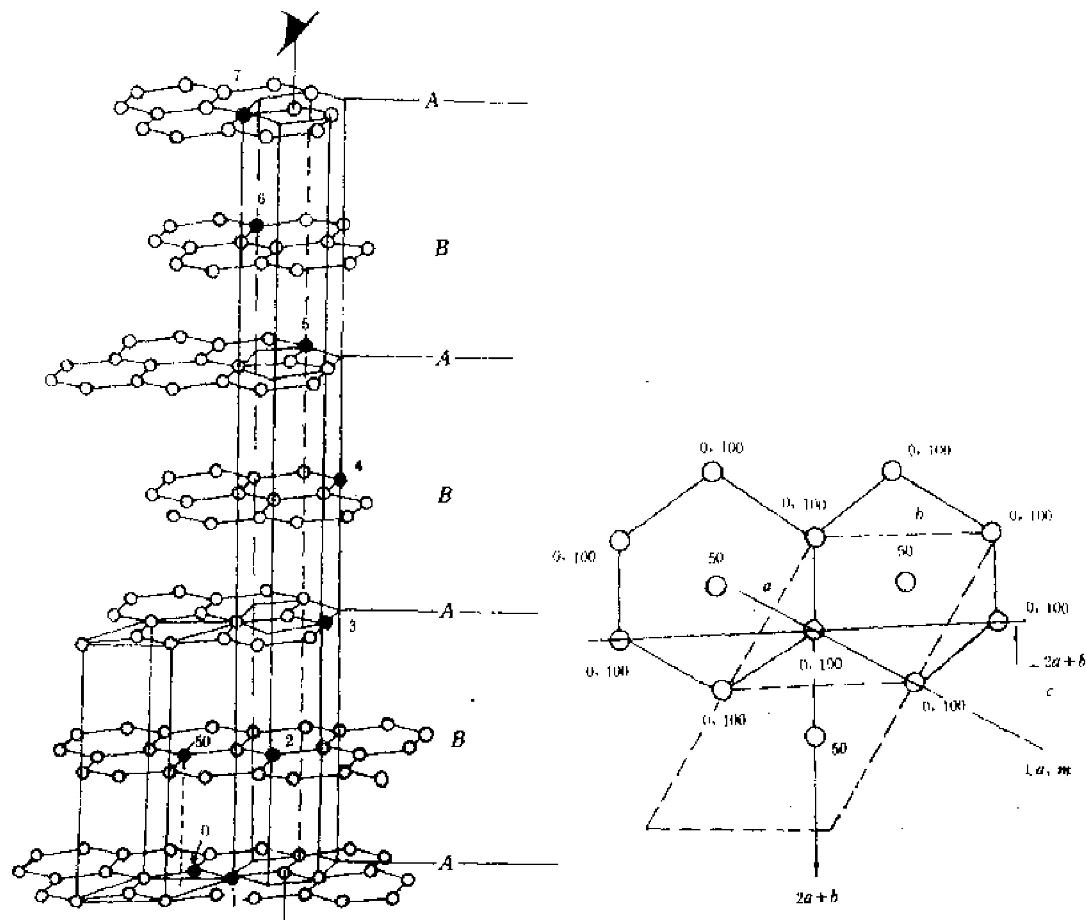


图 2-1-15　六方石墨结构

氮化硼$(BN)_x$，它可形成和石墨结构相似的层型结构，在层中 B—N 间的距离为 0.1446nm，层间堆积则使第一层的硼原子正对第二层的氮原子，如图 2-1-16 所示。不过，尽管硼原子和氮原子排列和石墨相似，但性质却很不一样，它是白色晶体，具有优良的绝缘性能，反磁磁化率比石墨小得多，在高温、高压下，$(BN)_x$ 可转变成和 ZnS 相似的结构，它非常坚硬，物理性质和金刚石相似，是一种很有用的陶瓷材料。

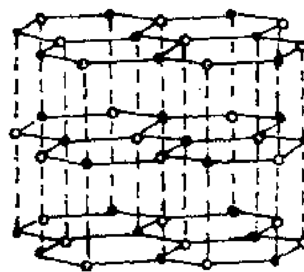


图 2-1-16　BN 的结构

三、单质晶体结构的过渡

在元素周期表中，元素性质随电子构型的递变，由金属性递变到非金属性，当最外层电子数达到 4 时，非金属性开始突出地表现出来。我们知道化学组成通过结构而决定物质的性能，因此它们的单质的晶体结构也必然反映出这种性质的递变过程。

例如，有些金属单质的结构比较复杂，不采用密堆积的结构型式，常和这些金属的键型由金属键向共价键过渡有关。例如锡和锑等单质结构中，原子间结合力共价键占有明显的成分。锡是 A_4 结构，和金刚石结构相同，说明锡虽还是典型的金属，但 8－N 规则开始明显起来。

在ⅤA族元素中，从 As、Sb 到 Bi，单质的结构型式并无变化，但层形分子间的界限却愈来愈模糊，从下表数据看出。

表 2-1-1　层内与层间的最短距离(nm)

	层　　内	层　　间	层间/层内
As	0.251	0.314	1.25
Sb	0.280	0.335	1.16
Bi	0.310	0.347	1.12

在ⅦA族元素中，从 Cl 到 I，单质结构型式仍无变化，但分子与分子间的界限却逐渐消失着，I_2 晶体已有金属光泽。

第四节　离子晶体通论

所谓离子晶体通论，就是在讨论各种离子晶体之前所应该具有的最基本知识和概念。主要包括离子半径、配位多面体和半径比，离子极化，哥希米德结晶学定律，晶格能等。鲍林规则在讨论具体结构时再逐一介绍。

一、离子晶体的结构特征

金属元素丢失电子后，大都形成具有惰性气体或 18 电子层构型的正离子，而非金属元素很容易得电子，一般形成具有惰性气体构型的负离子。这些具有稳定的电子构型的离子相结合成为离子晶体。实际上常常把具有络合离子的一些晶体也包括进去了。络合离子是指由几个原子组成的带电的原子团，它们一般偏离球型。络合离子通常能从一个化合物作为一个整体转移到另一个化合物中，在溶液中络合离子也能整体存在。在络合离子内部的键一般以共价键力为主，需用分子轨道法或配位场理论考虑，但它和其它异号离子仍是以离子键结合，所以常常也放在离子晶体内一并讨论。

离子晶体的结构特征如下：

(1)由于离子键无方向性、饱和性，所以配位数高，堆积较密。

(2)正负离子结合成离子晶体时，如果极化不严重的话，电子云并不产生显著的变形，各自基本保持球型，所以离子晶体结构可以近似归结为不等大球的堆积问题，几何观点对结构有重要意义。

应当指出的是离子晶体和金属晶体在形成紧密堆积的起因上是有区别的。在金属晶体中大部分是紧密堆积结构，是由于 s-电子云要求最大限度重叠。在离子晶体中，正离子周围负离子数越多，即配位数越高，静电吸引的势能也越低。其次，金属是等大球带有相同电荷的球之间的堆积，而离子晶体是正负离子的堆积问题。通常负离子是堆积的主体，较小的正离子安插在空隙中，不同的空隙，正离子将有不同的配位数，一般说配位数决定于正离子与负离子半径的比值。这就是几何观点对结构有重要意义的原因。

二、离子半径

在离子晶体中，相邻的正、负离子间存在着静电吸引力和离子的外层电子云相互作用的排

斥力，当这两种作用力达成平衡时，离子间保持一定的接触距离，两个互相接触的球形离子半径之和等于核间的平衡距离。因此，通常所说的离子半径是指两离子的接触半径。若是从电子的分布情况看，每种离子中的电子，一方面相当集中地分布在贴近原子核的区域内，但另一方面又几乎分散在整个空间中。因此，严格地说，离子半径这一概念只能具有并不确定的意义。若是指接触半径，那么显然离子半径的数值是和离子所处条件有关的。下面讨论一下测定方法。

利用 X 射线衍射法可以很精确地测定正、负离子间的平衡距离。例如 NaCl 型晶体的立方晶胞参数的一半即等于正、负离子的半径之和。但这里存在两个困难，其一是晶体中正、负离子是否正好处于平衡距离的位置上，或者说正好相接触；其二是若正负离子正好处在平衡距离的位置上，从这个平衡距离定出离子半径就必须确定每个离子各贡献多少，即怎样划分正负离子的接触距离成为两个离子半径。

下面四种化合物的晶体具有 NaCl 型结构，同时列出了 1/2 晶胞长度。

MgO　0.210nm；MnO　0.224nm

MgS　0.261nm；MnS　0.260nm

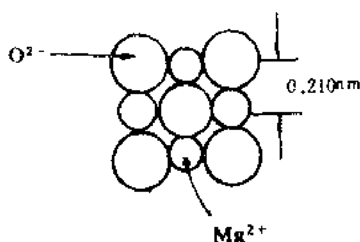


图 2-1-17

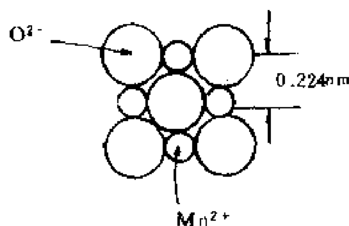


图 2-1-18

从所给的数据可以看出，由于 Mg^{2+}、Mn^{2+} 在离子半径上的变化造成面网间距的变化，说明 O—O 之间没有接触，而 Mg—O、Mn—O 之间接触了。

从 MgS 和 MnS 的数据中可以看出，Mg^{2+}、Mn^{2+} 的大小不同，并没引起面网间距的变化（0.260－0.261nm 的变化极小）说明 S^{2-} 是互相接触到了，据此算出 S^{2-} 的离子半径：

$$(0.260\text{nm})^2 + (0.260\text{nm})^2 = (2r_s)^2$$

$$r_s = 0.184\text{nm}$$

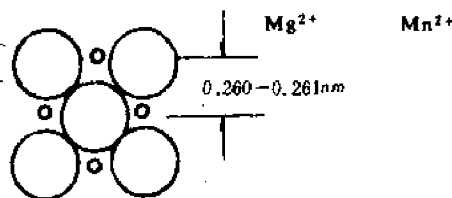


图 2-1-19

BeO，Al_2O_3，$BeAl_2O_4$ 三种晶体的摩尔体积分别为 $8.44\text{cm}^3/\text{mol}$，$26.0\text{cm}^3/\text{mol}$，$34.6\text{cm}^3/\text{mol}$。我们发现，摩尔体积之比等于相应化合物中氧原子数目之比，即：

$$8.44 : 26 : 34.6 = 1 : 3 : 4$$

因此可以论断，这些晶体是由氧离子密排堆积起来的，而阳离子在堆积的空隙中，并不影响晶体的摩尔体积。据此，可算出氧离子半径。

BeO 是立方 ZnS 型结构，由 Be^{2+} 和 O^{2-} 各自形成的立方面心格子叠套而构成。认为 O^{2-} 是互相接触到了，每个氧摊到的容积为 $\frac{1}{4}(2\sqrt{2}r_{O^{2-}})^3$，则有：

$$6.023 \times 10^{23} \times \frac{1}{4}(2\sqrt{2}r_{O^{2-}})^3 = 8.44\text{cm}^3$$

$$r_{O^{2-}} = 0.136\text{nm}$$

现在氧离子半径更精确的数据是 0.140nm。

当累积的离子半径较多时，我们可以发现一个离子的半径与它的配位数有关，配位数愈多，半径愈大。另外，离子半径与价态也有关。

若需要简单地用一个数据表达某一离子的半径时，通常采用配位数 6 作为标准。

图 2-1-20

$(2r)^2+(2r)^2=a^2$

$a=2\sqrt{2}r$

三、配位多面体与离子半径比

在离子晶体中，正离子周围负离子数越多，即配位数越高，静电吸引的势能也越低，这些周围的负离子形成的多面体称为配位多面体。显然，不同的配位数，形成的多面体型式不同，即使相同的配位数，也可能形成不同的多面体，表 2-1-2 中已经列出。当然负离子周围的正离子也同样可以形成配位多面体。但习惯上多以正离子为中心讨论负离子的配位多面体。

表 2-1-2 配位数、配位多面体与极限半径比

配位数	配位多面体形式	r_+/r_-
2	直线形	0
3	平面三角形	0.155
4	四面体形	0.255
4	四方平面形	0.414
6	八面体形	0.414
8	四方反棱柱形	0.645
8	立方体形	0.732
12	立方八面体形	1.000

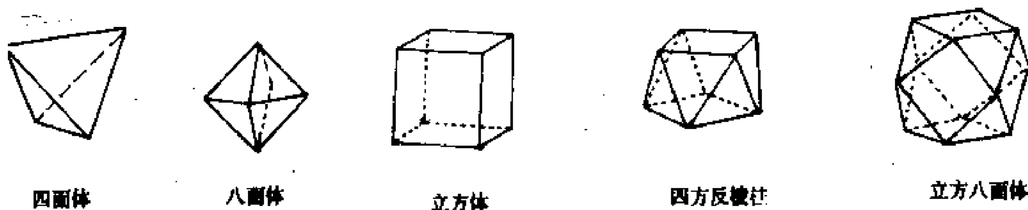


图 2-1-21 配位多面体形状

在离子晶体中配位数为什么取决于正负离子的半径比呢？我们从实例出发说明这一问题。一个配位数为 6 的正离子，必定是在八面体空隙中，切出一个纵剖面，从图 2-1-22①看必有：

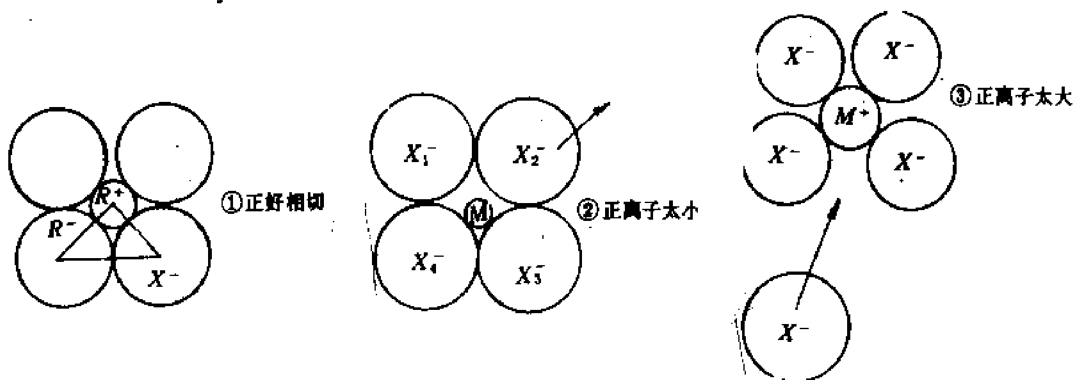


图 2-1-22 八面体配位中，正负离子的接触情况

$$(2R^-)^2 = 2(R^+ + R^-)^2$$

$$R^+/R^- = \frac{2-\sqrt{2}}{\sqrt{2}} = \sqrt{2} - 1 = 0.414$$

说明如果要正负离子都正好相切，则有 $R^+/R^- = 0.414$。从库仑力来分析，应该怎样才稳定呢？若如图 2-1-22②的情况正离子太小（$R^+/R^- \ll 0.414$），正离子在空隙中不能占满，X_1^- 一方面受到正离子 M 的吸引少，一方面受到 X_1^- 与 X_2^- 的排斥，迟早要被挤走。配位数就会减少。若正离子太大（$R^+/R^- \gg 0.414$），负离子之间空隙太大（如图 2-1-22③所示），就有可能将更多的负离子吸引到附近，于是配位情况也要发生改变。若 R^+/R^- 稍大于 0.414，正负离子相接触，而负离子稍许离开一些，因而库仑引力大，排斥力小，能量也较低，体系比较稳定。

从上分析可知，正负离子半径比例，直接影响着体系的稳定性，正离子总是在自己半径所允许的条件下，要具有尽可能高的配位数，使得正负离子相接触而负离子之间稍有间隔，使体系处于稳定状态。因此，正、负离子半径比同时也决定了正离子的配位数和配位多面体型式。

配位多面体的概念是很有用的。一个晶体的结构可以用空间群的对称关系来理解，也可以抽象成由配位多面体连接起来的结构。这样，一方面可以把复杂的结构简化，能直观地，简明地看出结构的基本特点和相互关系，另一方面在多面体连接的基础上进行对比分类，比较自然，比较客观，而且不管原子间结合力的性质是离子键还是共价键，都可以用配位多面体来描述。

正离子总是要具有尽可能高的配位数，除了上面定性的讨论外，在理论上，通过晶格能的公式推导可以进一步认识。

四、晶格能（或称点阵能）

晶格能是指在 0K 时，1mol 离子化合物中的正负离子，由相互远离的气态结合成离子晶体时所释放出的能量。显然此能量愈大，则表明拆散晶体所需能量愈大，体系位能愈低，晶体愈稳定。

设有一对相距为 r，各带电为 $\omega_1 e$ 与 $-\omega_2 e$ 的离子，体系之库仑位能是：

$$u_1 = -\frac{\omega_1\omega_2 e^2}{r}$$

式中 ω_1, ω_2 为正负离子的价数；加负号表示吸引力引起的位能。

两离子进一步靠近，当相互距离小于平衡位置时，出现斥力，相应的排斥能为：

$$u_2 = \frac{B}{r^m}$$

式中 B 为比例常数，m 是波恩指数（由压缩因子求得）。

体系总位能是：

$$u = u_1 + u_2 = -\frac{\omega_1\omega_2 e^2}{r} + \frac{B}{r^m};$$

上面讨论的是一对离子的情况，在晶体中情况就要复杂些，因为每个离子周围都有许多正、负离子和它相互作用。我们以 1mol NaCl 型的离子晶体为例进行讨论：

由正、负离子相吸引起的库仑位能是：

$$u_1 = -\frac{NA\omega^2 e^2}{r}$$

式中 N 为阿伏加德罗数，A 为马德隆常数。这里解释一下 A 的物理含意。对 NaCl 型晶体结构，当 Na^+ 和 Cl^- 最近的距离为 r 时，每个 Na^+ 周围有：

6 个距离为 r 的 Cl^-；12 个距离为 $\sqrt{2}r$ 的 Na^+，

8 个距离为 $\sqrt{3}r$ 的 Cl^-；6 个距离为 $\sqrt{4}r$ 的 Na^+。

……

所以被考察的 Na^+ 离子的库仑位能：

$$u_{Na^+} = -6\frac{\omega_+ \omega_- e^2}{r} + 12\frac{\omega_+^2 e^2}{\sqrt{2}r} - 8\frac{\omega_+ \omega_- e^2}{\sqrt{3}r} + 6\frac{\omega_+^2 e^2}{\sqrt{4}r} - \cdots$$

$$= -\frac{\omega_+ \omega_- e^2}{r}\left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \cdots\right)$$

$$= -\frac{\omega_+ \omega_- e^2}{r} \cdot A$$

对 1mol 的 Na^+ 和 1mol 的 Cl^- 组成的晶体中，Na^+ 和 Cl^- 的数目均为 N，考虑到每一离子均计算了两次，应除以 2，所以：

$$u_1 = \frac{1}{2}(u_{Na^+} + u_{Cl^-})N = -\frac{\omega_+ \omega_- e^2}{r}AN$$

排斥能为：

$$u_2 = \frac{B}{r^m}AN$$

总的势能函数为

$$u = u_1 + u_2 = -\frac{\omega_+ \omega_- e^2}{r}AN + \frac{B}{r^m}AN$$

u 随 r 而变，当晶体中势能达到最低值时，相邻 Na^+、Cl^- 之间的距离为平衡距离，这时为极值，一阶导数为零。

$$\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)_{r=r_0} = \frac{\omega_+ \omega_- e^2}{r_0^2}AN - \frac{mB}{r_0^{m+1}}AN = 0$$

由此可得

$$B = -\frac{\omega_+ \omega_- e^2 r_0^{m-1}}{m}$$

若用 U 表示晶格能，则有：

$$U = -u = \frac{\omega^2 e^2}{r_0}AN - \frac{\omega^2 e^2 r_0^{m-1}}{m \cdot r_0^m} \cdot AN$$

$$= \frac{NA\omega^2 e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{m}\right) \qquad (2\text{-}1\text{-}12)$$

从式(2-1-12)可以看出马德隆常数 A 愈大，晶格能愈大，晶体愈稳定。而 A 的大小与第一、三、五配位数大小直接有关，即反符号离子愈多，A 就愈大。

晶格能与某些材料性能的关系，若把结构类型、电价等因素一起考虑，可以看出它们之间的规律变化，表 2-1-3 反映这种规律变化。

五、离子极化

一个离子的电荷分布由于邻近相反电荷的离子而引起畸变这一现象称之为极化。极化往往带来三个结果：正负离子之间距离缩短；配位数降低；共价成分提高，而这三者的变化必然要引起晶体结构的变化。例如铜的四种卤化物 CuF($r_+/r_- = 0.72$)；CuCl($r_+/r_- = 0.53$)；CuBr($r_+/r_- = 0.49$)；CuI($r_+/r_- = 0.44$)。按半径比都应归于配位数为 6 的 NaCl 型。然而由于极化作用它们都属于配位数为 4 的 ZnS 型结构，而且都是共价化合物。

表 2-1-3 晶格能与沸点、熔点、硬度的关系

晶　　体	晶格能 kJ/mol	沸点 K	熔点 K	莫氏硬度	质点距离 nm
NaF	+891	1977	1265	3.2	0.231
NaCl	+766	1686	1074	2.5	0.282
NaBr	+732	1665	1020	—	0.298
NaI	+686	1577	935	—	0.323
KF	+795	1776	1030	—	0.266
KCl	+690	1773	1049	2.4	0.314
KBr	+665	1656	1015	—	0.329
KI	+632	1597	955	2.2	0.353
MgO	+3929	—	3073	6.5	0.210
CaO	+3477	3123	2843	4.5	0.240
SrO	+3205	—	2703	3.5	0.257
BaO	+3042	2273	2196	3.3	0.276

极化的出现对晶体性能的影响也很大，如极化加强，共价成分增加，物质在水中的溶解度降低，见表 2-1-4。

表 2-1-4

卤化银	$r_+ + r_+$/(nm)	实测距离/(nm)	溶解度/(g/L)
AgF	0.246	0.246	1818
AgCl	0.294	0.277	1.4×10^{-3}
AgBr	0.309	0.288	1.1×10^{-4}
AgI	0.333	0.299	3.5×10^{-6}

从表 2-1-4 还可看到极化愈强，实测距离和离子半径之和相差也愈大。

六、哥希米德结晶化学定律

哥希米德于 1926 年指出："结晶体构造以其结构基元的数量、大小与极化作用的性质所决定。"这就是哥希米德结晶化学定律。结构基元可以是原子、离子、络离子。

以实例对此定律加以说明：

化学式类型不同，则意味着组成晶体的结构基元之间的数量关系不同，因而晶体结构也不同。

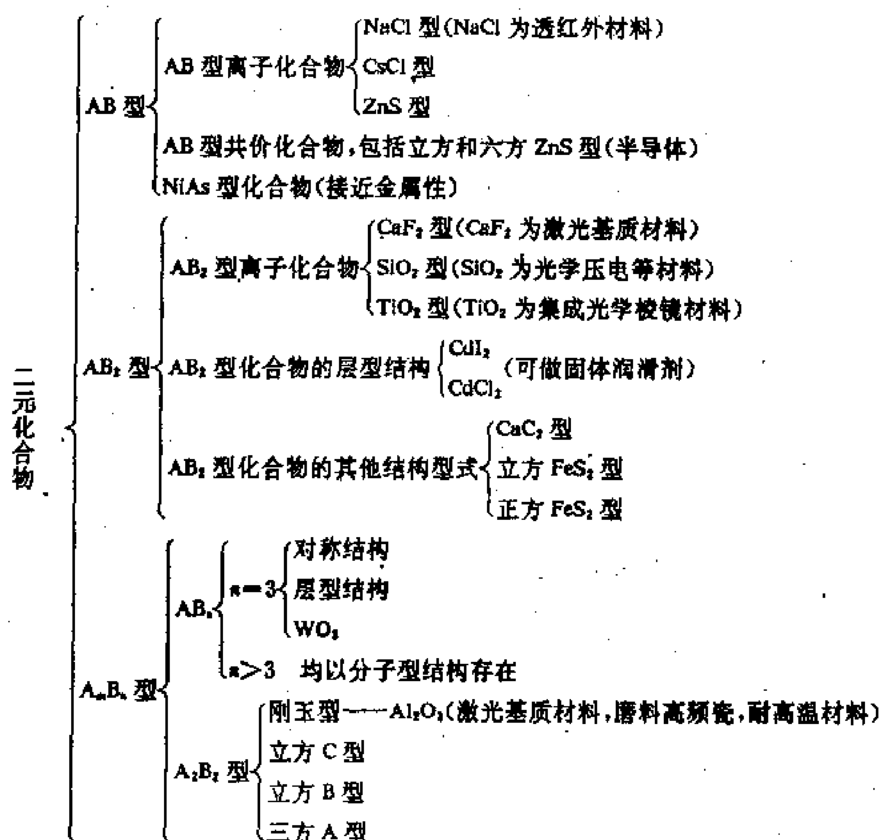
化学式类型	AB	AB_2	A_2B_3	ABO_3	ABO_4	AB_2O_4
实　　例	NaCl	TiO_2	Al_2O_3	$BaTiO_3$	$PbMoO_4$	$MgAl_2O_4$
结构类型	氯化钠型	金红石型	刚玉型	钙钛矿型	钨酸钙型	尖晶石型

晶体组成结构基元的大小不同，实际上就是反映了离子半径比的不同，即使数量关系相同而离子半径比不同，结构仍不同。例如同是 AB 型化合物由于离子半径比不同就有 NaCl($CN=6$)；CsCl($CN=8$)；ZnS($CN=4$)三种类型的结构。

若组成晶体之结构基元数量关系和大小关系皆相同，但它们之间的极化性能不同，结构仍然会有差别。例如 AgCl 和 AgI 都属 AB 型，R^+/R^- 也接近，但 Cl^-、I^- 极化性能不同，所以结构仍不相同，一个为 NaCl 型，一个为 ZnS 型。

第五节　二元化合物

一、总的轮廓



二、AB 型离子化合物

(1)总分布规律

表 2-1-5 列出了大部分的 AB 型化合物，并按不同结构类型进行了分类。

表 2-1-5

CsCl 型		NaCl 型								ZnS 型	
R^+/R^-		R^+/R^-								R^+/R^-	
1—0.732		0.732—0.414								0.414—0.225	
CsCl	0.91	KF	1.00	PbBr	0.76	SrSe	0.66	NaBr	0.50	MgTe	0.37
CsBr	0.84	SrO	0.96	BaSe	0.75	CaS	0.62	CaTe	0.50	BeO	0.26
CsI	0.75	BaO	0.96	NaF	0.74	KI	0.61	MgS	0.49	BeS	0.20
		RbF	0.89	KCl	0.73	SrTe	0.60	NaI	0.44	BeSe	0.18
		RbCl	0.82	SrS	0.73	MgO	0.59	LiCl	0.43	BeTe	0.17
		BaS	0.82	RbI	0.68	LiF	0.59	MgSe	0.41		
		CaO	0.80	KBr	0.68	CaSe	0.56	LiBr	0.40		
		CsF	0.80	BaTe	0.68	NaCl	0.54	LiF	0.35		

从表 2-1-5 中可以看出 AB 型离子化合物，主要是 CsCl，NaCl，ZnS 三种结构；化合物按其半径比 R^+/R^- 选取结构型式的一般倾向是相当清楚的。但有些例外，一些 $R^+/R^- > 0.732$ 的 AB 型化合物以及 $R^+/R^- < 0.414$ 的仍属 NaCl 型结构。例如 KF，SrO，BaO，…，LiF，LiBr，…等。

下面用晶格能与半径比的关系图来解释为什么以 NaCl 型结构为最多。从图 2-1-23，可以看到，当 $R^+/R^- = 1$ 时，形成马德隆常数最大的 CsCl 结构，在负离子半径不变的情况下，晶格能 U 将随正离子半径 R^+ 的减小而递增，到了 0.73，是临界值，表明负离子互相碰上了，此时正负离子间距 r_0 将不再因为 R^+ 的减小而减小，因此晶格能也不再增大。从图 2-1-23 看 CsCl 的曲线自 $R^+/R^- = 0.73$ 以后变平。NaCl、CsCl 的稳定性，即使在 $R^+/R^- = 1 \sim 0.73$ 的范围内亦相差甚微，在这种场合下，极化因素就会变得很重要，有时甚至起到了决定性作用。这也就解释了为什么 R^+/R^- 超过 0.73 的 AB 型化合物仍有不少是属于 6 配位的 NaCl 结构，同时也解释了 AB 型结构中以 NaCl 型结构为最多的原因。

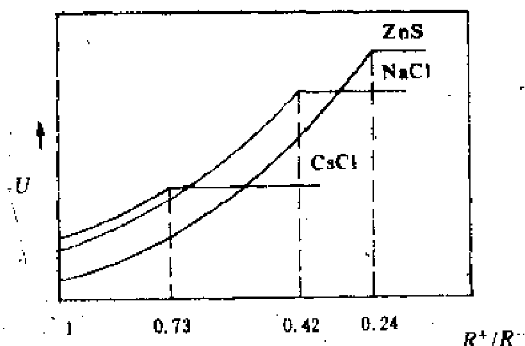


图 2-1-23　各种 AB 型结构的晶格能与半径比的关系

(2)四种类型结构的讨论

要比较详细地了解一个晶体结构，应搞清楚以下六个方面：

晶系；对称类型；键型；配位数；点阵型式；结构基元的数目及位置。

若是比较复杂的结构，还可以用配位多面体联结方式等手段帮助理解，同时应考查是否符合鲍林规则，以粗略判断该结构是否稳定，这些在硅酸盐结构一节时再详细讨论。

①NaCl

(i)立方晶系；

(ii)点群 $m3m$，空间群 $Fm3m$ 或 $F\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$；

(iii)Na^+ 与 Cl^- 之间为比较典型的离子键；

(iv)配位数 6∶6；

(v)点阵型式(或称布拉维空间格子类型)；

立方面心格子，Na^+、Cl^-各一套；

Na^+离子位于面心格子的格点位置上，Cl^-离子位于另一套立方面心格子的格点位置上，二个格子相距$\frac{1}{2}$晶棱距离交迭在一起组成 NaCl 结构。

(vi)每个晶胞有 NaCl“分子”四个，因此每个晶胞有四个Na^+与四个Cl^-。它们的坐标是：

4 个Cl^-为　$000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$，

4 个Na^+为　$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, 00\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}00$。

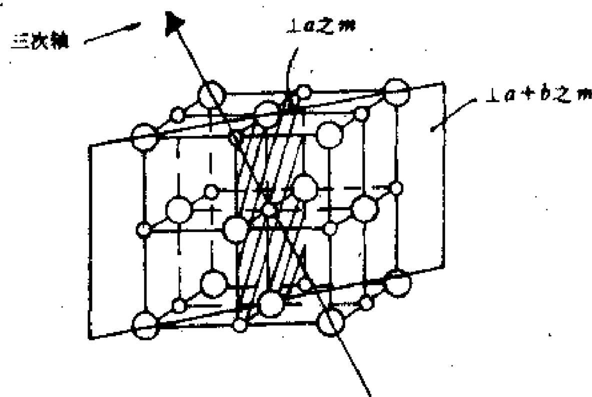


图 2-1-24　NaCl 结构及部分空间群要素

②CsCl

(i)立方晶系；

(ii)点群 $m3m$；空间群 $Pm3m$；

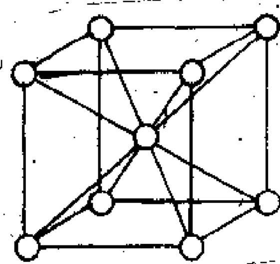
(iii)离子键；

(iv)配位数为 8∶8；

(v)简单格子，Cs^+离子一套，Cl^-离子一套，二套简单格子交迭在一起；

(vi)离子坐标：Cl^-：000；

Cs^+：$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$。


图 2-1-25　CsCl 结构

③立方型 ZnS

(i)立方晶系；

(ii)点群 $\bar{4}3m$；空间群 $F\bar{4}3m$；

(iii)极性共价键，配位型共价晶体；

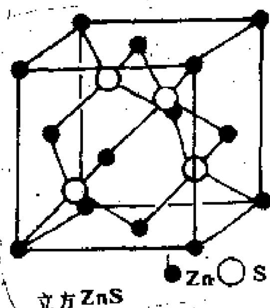
(iv)配位数 4∶4；

(v)立方面心格子，S、Zn 各一套，二套立方面心格子沿对角线位移$\frac{1}{4}$长度交迭在一起；

(vi)原子坐标：

Zn　$000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$；

S　$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$。



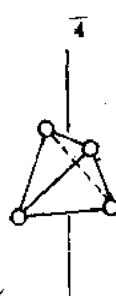


图 2-1-26　立方 ZnS 结构及$\bar{4}$轴的理解

④六方 ZnS

(i)六方晶系；

(ii)点群 $C_{6v}-6mm$；空间群 $C_{6v}^4-P6_3mc$；

该空间群比较复杂，解释于下：六方晶系空间群国际记号中三个位的方向是 $c, a, 2a+b$。

图 2-1-27(b)是将六方 ZnS 结构投影到底面，并把有关原子的标高标出，这样很快就可找出沿 C 轴的 6_3 轴的位置，⊥a 方向对称面 m 的位置，以及⊥$2a+b$ 方向的 c 向滑移面的位置。

六方 ZnS 型 ● Zn ○S

(a)

(b)

图 2-1-27 六方 ZnS 结构及微观对称要素理解

(iii)极性共价键；

(iv)配位数 4 : 4；

(v)六方简单格子(S、Zn 各二套)

(vi)原子坐标

S 000；$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}$；

Zn $00\frac{5}{8}$；$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{8}$。

属于立方 ZnS 和六方 ZnS 结构的二元化合物有许多，列表于下：

表 2-1-8

立方 ZnS 型			六方 ZnS 型		
BeS	GaP	CuBr	NH_4F	CuBr	MnS(粉红)
BeSe	GaAs	CuI	BeO	CuI	MnSe
BeTe	GaSb	AgI	MgTe	AgI	MnTe
BN	InP	ZnS	AlN	ZnO	NbN
BP	InAs	ZnSe	GaN	ZnS	TaN
BAs	InSb	ZnTe	InN	ZnSe	
AlP	SiC	CdS	SiC	ZnTe	
AlAs	CuF	MnS(红)	CuH	CdS	
AlSb	CuCl	MnSe	CuCl	CdSe	

(3)AB 型化合物的型变

大量的研究资料结果发现，比较简单的几种结构型式包括了极大多数 AB 型化合物(ZnS 型是 AB 型共价化合物的主要存在形式)。在 AB 型化合物中结构型式随组成者的大小关系与极化性能而递变的一般倾向是比较清楚的，总结于下：

极化	弱————强
负离子	小————大
正离子	大————小
惰性气体构型	————→非惰性气体构型
配位数	8————→6————→4————————→3
	NaCl　　NaCl　　ZnS　　层型结构如 BN

三、AB_2 型离子化合物

这一类化合物主要的结构型式有 CaF_2 型与金红石(TiO_2)型两种。由表 2-1-7 可见，它们按半径比 R^+/R^- 选取结构型式的倾向是比较清楚的。

表 2-1-7

CaF_2 型 $R^+/R^- > 0.732$		金红石型 R^+/R^- 0.732—0.414	
BaF_2 1.05	CdF_2 0.74	TeO_2 0.67	WO_2 0.52

PbF_2 0.99	ZrF_2 0.67	MnF_2 0.66	OsO_2 0.51
SrF_2 0.95	HfF_2 0.67	PbO_2 0.64	IrO_2 0.50
HgF_2 0.84		FeF_2 0.62	RuO_2 0.49
ThO_2 0.84		CoF_2 0.62	TiO_2 0.48
CaF_2 0.80		ZnF_2 0.62	VO_2 0.46

UO_2 0.79		NiF_2 0.59	MnO_2 0.39
CeO_2 0.77		MgF_2 0.58	GeO_2 0.36
PrO_2 0.76		SnO_2 0.56	
		NbO_2 0.52	
		MoO_2 0.52	

注：Li_2O、Na_2O、K_2O、Li_2S、Na_2S、K_2S、Li_2Se、Na_2Se、K_2Se、Li_2Te、Na_2Te、K_2Te 等 A_2B 型化合物为反 CaF_2 型化合物

(1)CaF_2 结构

(i)立方晶系；

(ii)点群 $m3m$；空间群 $Fm3m$ 或 $F\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$；

(iii)离子键；

(iv)配位数 8 : 4；

(v)立方面心格子 Ca^{2+} 一套，F^- 二套；

从图 2-1-28 中可以看出一个晶胞中的 8 个 F 离子，1,3,6,8 为一套，2,4,5,7 为一套；

(vi)离子坐标

$4Ca^{2+}$: $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$；

$8F^-$: $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$,

$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$。

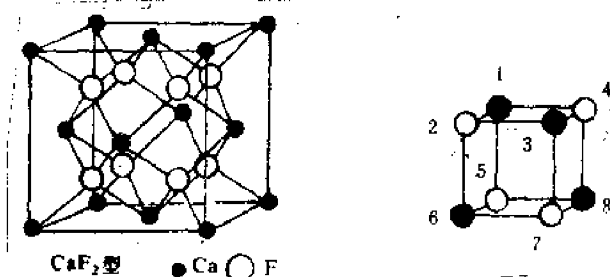


图 2-1-28 CaF 型结构

(2)金红石 TiO_2 结构

(i)四方晶系；

(ii)点群 $D_{4h}-\frac{4}{m}mm$；空间群 $D_{4h}^{14}-P\frac{4_2}{m}\frac{2_1}{n}\frac{2}{m}$；

对该结构的空间群解释如下：图 2-1-29 示出了金红石的结构，从该图中很容易看出在⊥c 轴方向有一个对称面 m。从图 2-1-30 中示出了沿 c 轴有 4_2 螺旋轴，在晶胞四周的中心位置上。图中标有 1,2,3,4,5 的氧离子表明螺旋对称重复的情形。从 1 旋轴过二个晶胞高度到达 5 的位置。

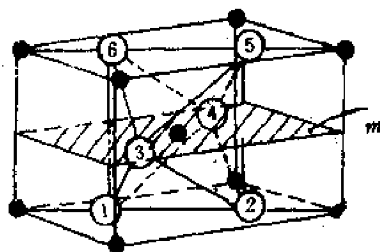


图 2-1-29 金红石结构及⊥c 轴之对称面 m

• Ti^{4+} ○O^{2-}

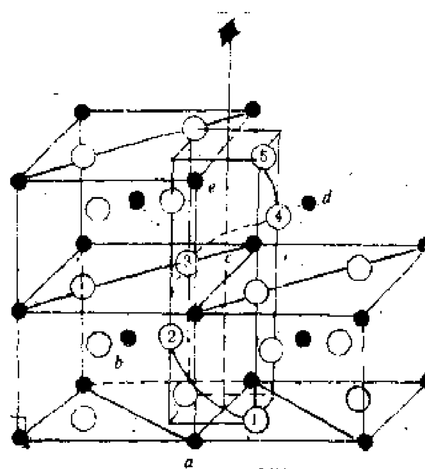


图 2-1-30 在金红石结构中 4_2 轴的位置

从图 2-1-31 可以观察到 n(⊥a 轴)向滑移面的位置，与离子通过 n 向滑移面对称操作的情形。

(iii)Ti^{4+}、O^{2-}，离子键，配位型离子性晶体；

(iv)配位数 6∶3；

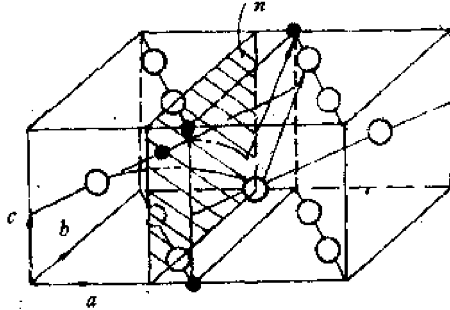


图 2-1-31　在金红石结构中⊥a 的 n 向滑移面

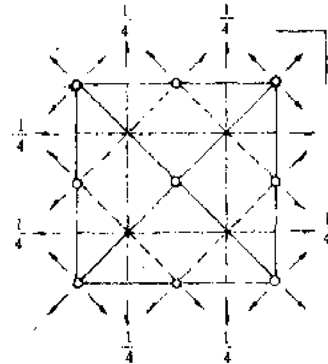


图 2-1-32　金红石结构的全部微观对称要素

(v)四方简单格子，Ti^{4+}二套，O^{2-}四套；

晶胞八个顶角上的 Ti^{4+} 组成一套，晶胞中心的 Ti^{4+} 又组成一套。在图 2-1-29 中，1、6 氧离子组成一套，2、5 氧离子组成一套，3 氧离子自成一套，4 氧离子也自成一套，一共四套。

(vi)离子坐标

$2Ti^{4+}$：　$000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$；

$4O^{2-}$：　$uu0; (1-u)(1-u)0; (\frac{1}{2}-u)(\frac{1}{2}+u)\frac{1}{2}, (\frac{1}{2}+u)(\frac{1}{2}-u)\frac{1}{2}$。

(3)AB_2 型化合物的型变

AB_2 型化合物中，结构型式随组成者的大小关系与极化性能递变的一般规律如下：

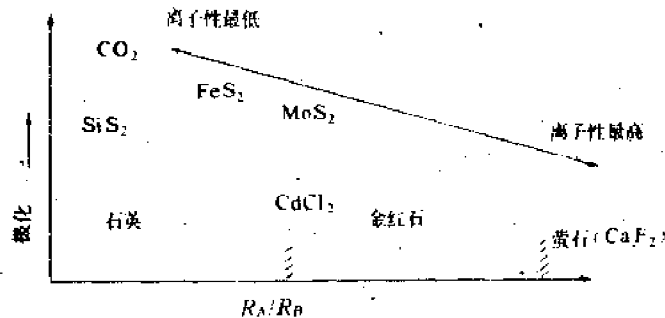


图 2-1-33　AB_2 型化合物中的递变规律

四、A_2B_3 型化合物

A_2B_3 型的金属氧化物大都是离子化合物，这一类化合物的结构可以按半径比分成刚玉型、立方 C 型、B 型与三方 A 型等四种(如图 2-1-34 所示)。属于刚玉型的化合物有 α-Al_2O_3、Ga_2O_3、Cr_2O_3、α-Fe_2O_3、V_2O_3、Ti_2O_3 和 Rh_2O_3 等。属于立方 C 型的有 Mn_2O_3、Sc_2O_3、In_2O_3、Lu_2O_3、Yb_2O_3、Tu_2O_3、Er_2O_3、Tl_2O_3、Ho_2O_3、Y_2O_3、Dy_2O、Tb_2O_3、Gd_2O_2、Eu_2O_3 和 Sm_2O_3 等。属于 B 型的有 Dy_2O_3、Tb_2O_3、Gd_2O_3、Eu_2O_3、Sm_2O_3、Nd_2O_3、Pr_2O_3 和 Ce_2O_3 的变体。属于三方 A 型的有 Sm_2O_3、Nd_2O_3、Pr_2O_3、Ce_2O_3 和 La_2O_3 等。

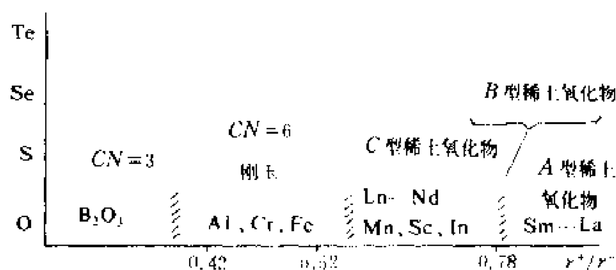


图 2-1-34 A_2B_3 型结构与 r^+/r_- 的关系

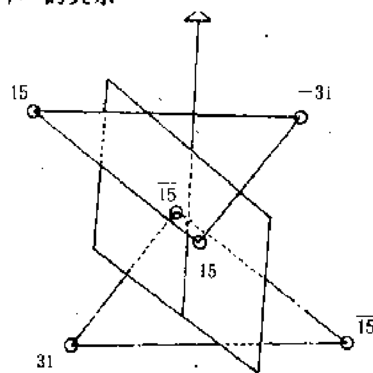


图 2-1-36 $\bar{3}$轴的理解图

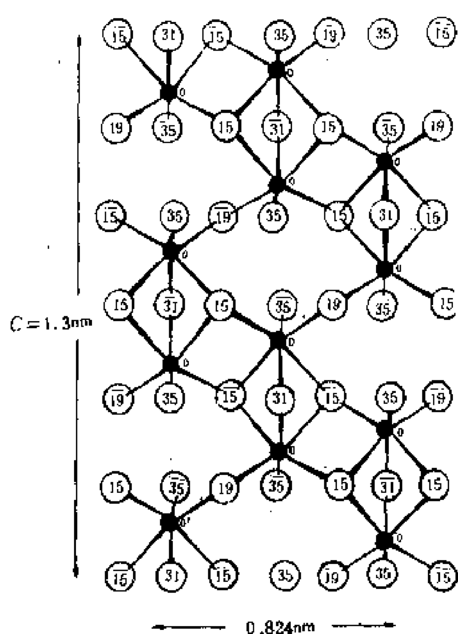


图 2-1-35 α-Al_2O_3 的结构在(2$\bar{1}\bar{1}$0)面上的投影

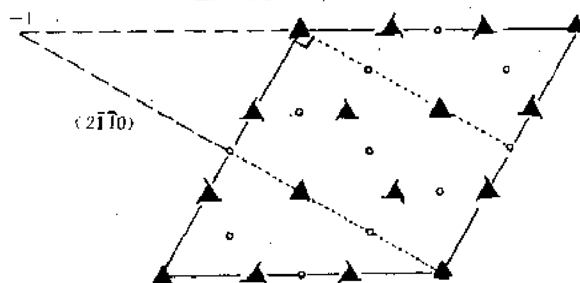
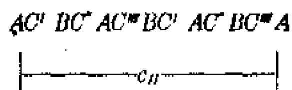


图 2-1-37 $R\bar{3}c$ 空间群部分对称要素及(2$\bar{1}\bar{1}$0)的理解

下面着重讨论用途广泛，有代表性的刚玉结构。刚玉即 α-Al_2O_3，它可作陶瓷、磨料、催化载体、激光基质材料等。它属于三方晶系，三方晶胞参数为 $a=0.512$nm，$\alpha=55°17'$，按六方晶胞参数为 $a_H=0.476$nm，$c_H=1.3$nm，其结构可近似地看成 O^{2-} 作六方紧密堆积 *ABAB*…，而 Al^{3+} 按组成比只能填满 2/3 的八面体空隙。图 2-1-35 表示出该结构在(2$\bar{1}\bar{1}$0)面上的投影。

从上面的结构图可以看出，用两个 Al^{3+} 占用三种位置，排列组合可有三种方式，将这三种方式排列的 Al^{3+} 离子层分别用 C'、C''、C'''表示依次插入到 *AB* 或 *BA* 的氧密置层中，则结构在 c_H 轴上排列的方式可用下列符号表示：

$$AC'\ BC''\ AC'''BC'\ AC''\ BC'''A$$



对 α-Al_2O_3 晶体结构的理解不仅对白宝石和红宝石的晶体生长有指导意义，而且也有助于我们理解铁电、压电、晶体 $LiNbO_3$ 的结构，从图 2-1-38 可以看出 α-Al_2O_3 与 $FeTiO_3$、$LiNbO_3$ 两种化合物在结构上的异同。

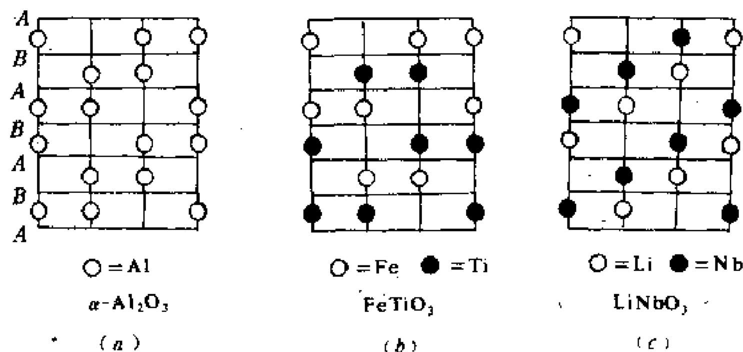
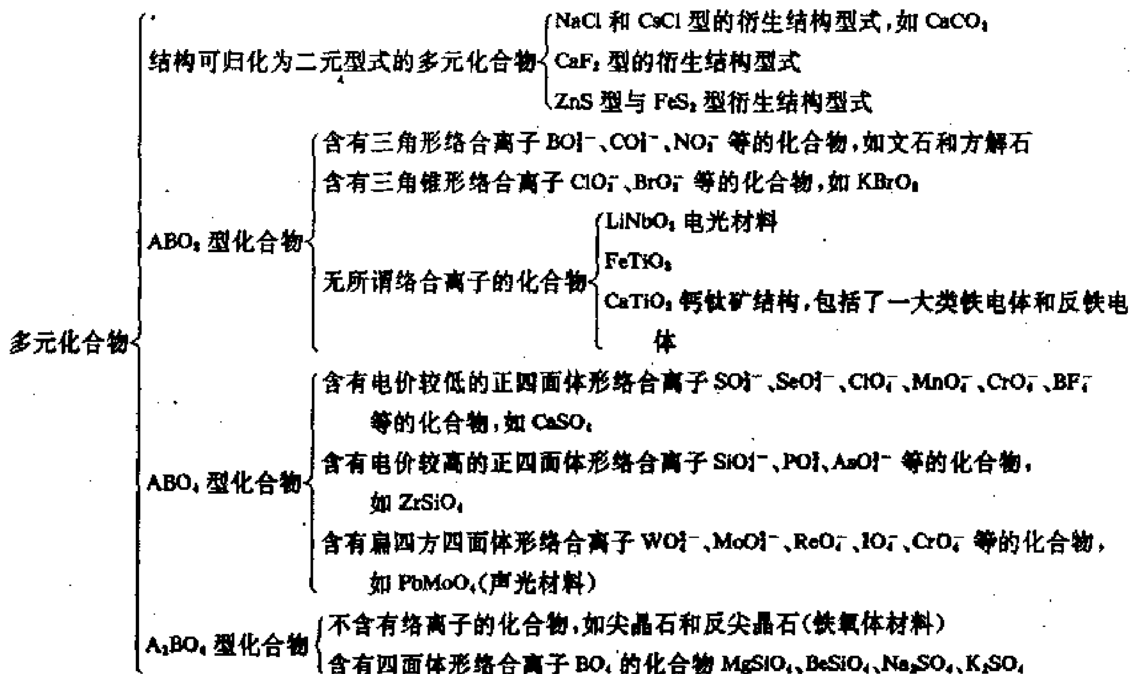


图 2-1-38 α-Al_2O_3、$FeTiO_3$、$LiNbO_3$ 结构上的异同(图中 A、B、A、B 为氧密堆积层)

第六节 多元化合物

一、总的轮廓



- 多元化合物
  - 结构可归化为二元型式的多元化合物
    - NaCl 和 CsCl 型的衍生结构型式，如 $CaCO_3$
    - CaF_2 型的衍生结构型式
    - ZnS 型与 FeS_2 型衍生结构型式
  - ABO_3 型化合物
    - 含有三角形络合离子 BO_3^{3-}、CO_3^{2-}、NO_3^- 等的化合物，如文石和方解石
    - 含有三角锥形络合离子 ClO_3^-、BrO_3^- 等的化合物，如 $KBrO_3$
    - 无所谓络合离子的化合物
      - $LiNbO_3$ 电光材料
      - $FeTiO_3$
      - $CaTiO_3$ 钙钛矿结构，包括了一大类铁电体和反铁电体
  - ABO_4 型化合物
    - 含有电价较低的正四面体形络合离子 SO_4^{2-}、SeO_4^{2-}、ClO_4^-、MnO_4^-、CrO_4^-、BF_4^- 等的化合物，如 $CaSO_4$
    - 含有电价较高的正四面体形络合离子 SiO_4^{4-}、PO_4^{3-}、AsO_4^{3-} 等的化合物，如 $ZrSiO_4$
    - 含有扁四方四面体形络合离子 WO_4^{2-}、MoO_4^{2-}、ReO_4^-、IO_4^-、CrO_4^- 等的化合物，如 $PbMoO_4$(声光材料)
  - A_2BO_4 型化合物
    - 不含有络离子的化合物，如尖晶石和反尖晶石(铁氧体材料)
    - 含有四面体形络合离子 BO_4 的化合物 $MgSiO_4$、$BeSiO_4$、Na_2SO_4、K_2SO_4

二、络合离子及其结构

络合离子是指由几个原子组成的带电的原子团，它们一般偏离球形。络合离子可以从一个化合物作为一个整体转移到另一个化合物中，在溶液中络合离子也能整体存在。

在络合离子中，中心原子与周围配位原子间的化学键都带有共价键的成分，如果中心原子与配位体单纯地依靠静电引力结合在一起，则不能算络合离子，例如尖晶石 Al_2MgO_4 中虽然存在$[MgO_4]$四面体，但由于 Mg^{2+}和 O^{2-} 间并没有明显的共价成分，也不能作为$[MgO_4]$基团整体地转移到另一化合物中，故不能算作络合离子。只要这些络合负离子和其它正离子仍是以离子键结合，那么仍归入离子晶体来进行讨论。几种重要的络合负离子的结构形式如下：

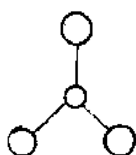


图 2-1-39
平面三角形
CO_3^{2-}、NO_3^-



图 2-1-40
三角锥形
PO_3^{3-}、SO_3^{2-}

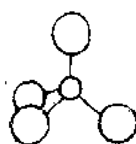


图 2-1-41
正四面体形
PO_4^{3-}、SO_4^{2-}、CrO_4^{2-}
SiO_4^{4-}

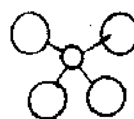


图 2-1-42
扁四方四面体形
MoO_4^{2-}、WO_4^{2-}

实例　$CaCO_3$　K_2SO_3　$Mg_2(SiO_4)$　$PbMoO_4$

三、$CaCO_3$ 结构及双折射现象

碳酸钙($CaCO_3$)通常存在两种晶型:方解石和文石,这里着重介绍方解石结构。该结构如图 2-1-43 所示。之所以说它是 NaCl 型的衍生结构,因为只要将 NaCl 的面心立方晶胞的三次竖立并且加压,直到边角不是 90°而是 101°55′ 为止。然后以 Ca^{2+} 代替 Na^+,CO_3^{2-} 代替 Cl^- 即可成为方解石结构。其中 CO_3^{2-} 就是络合负离子,属于平面三角形,围绕 c 轴在(0001)平面上成一等边三角形,该结构空间群和结构参数如下:

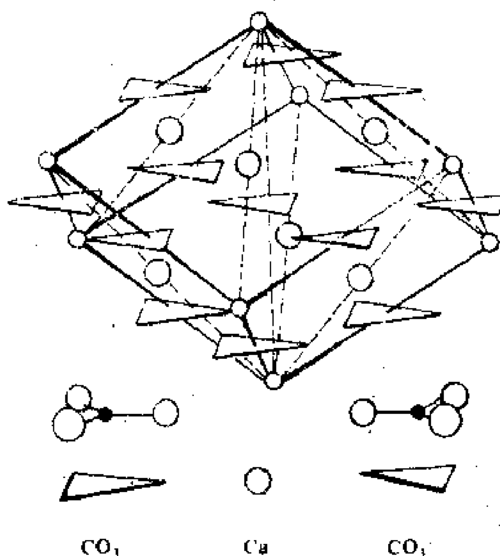


图 2-1-43　方解石的结构

三方晶系,晶胞参数为 $a=1.282\text{nm}$, $\alpha=101.9°$

结构中 Ca^{2+}的配位数为 6,空间群为 $R\bar{3}c$。

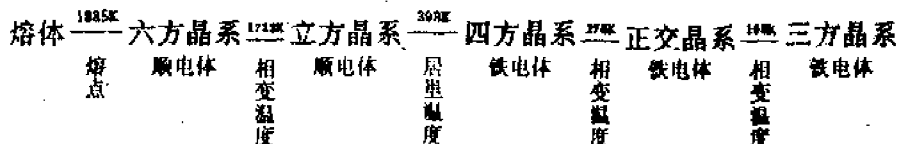
对该结构空间群的理解与 $\alpha\text{-}Al_2O_3$ 结构类似,此处不再重复。

在 $CaCO_3$(方解石)中双折射现象与微观结构的关系是很典型的。当光振动方向和 CO_3^{2-} 平面平行时,则三个成平面排列的氧原子的极化强度大于分离的氧离子的极化强度,使与 CO_3^{2-} 平面平行振动的光速变慢,折射率增大。从图 2-1-43 已知 CO_3^{2-} 平面垂直于 c 轴(即光轴),而凡是垂直光轴振动的光是常光,所以常光在方解石中折射率大,造成负光性。当光的振动方向和 CO_3^{2-} 平面垂直时,由于各氧原子产生的极化电场之间互相削弱,使整个络合负离子产生的极化强度小于分离的氧原子。所以非常光传播速度快,折射率小。

四、$BaTiO_3$ 结构与铁电性能

$BaTiO_3$ 属钙钛矿结构,这一类型结构包括了一大类铁电、压电材料。$BaTiO_3$ 结构与性能研究的比较早也较深入。现已发现在居里温度以下 $BaTiO_3$ 晶体不仅是良好的铁电材料而且是一种很好的光折变材料,用于光存储。

$BaTiO_3$ 有四个相变温度,五个变体表示如下:



铁电体的自发极化是在一定温度范围内出现的。当温度高于某一温度时,自发极化将消失,从非自发极化状态过渡到自发极化状态,即由顺电态变为铁电态,此温度称为居里温度。在这个转变过程中晶体内部质点间的相对位置要有变化或者说结构有变化,这就是一种相变。已

知 $BaTiO_3$ 在 393K 的相变是一级相变(有潜热放出),是位移型。393K 以下的三个变体均为铁电体,故 278K 和 193K 只能称相变温度而不能称居里温度。

393K 以上 $BaTiO_3$ 为立方晶系,空间群为 O_h^1-Pm3m, $a=0.4009$nm

393K 以下 $BaTiO_3$ 是四方晶系,空间群为 C_{4v}^1-P4mm, $a=b=0.3986$nm, $c=0.40259$nm,

$$\alpha=\beta=\gamma=90°$$

四方晶系的 $BaTiO_3$,从空间群符号可知沿 C 轴有一个四次轴,⊥a 轴有一个对称面,⊥$a+b$ 方向有一对称面,氧原子是三个相同的布拉维格子迭套在一起。结构如图 2-1-44、图 2-1-45 所示。

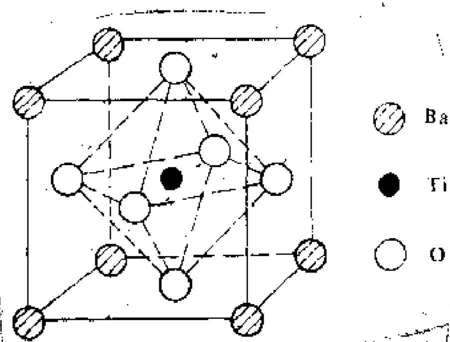


图 2-1-44 钙钛矿($BaTiO_3$)型的结构

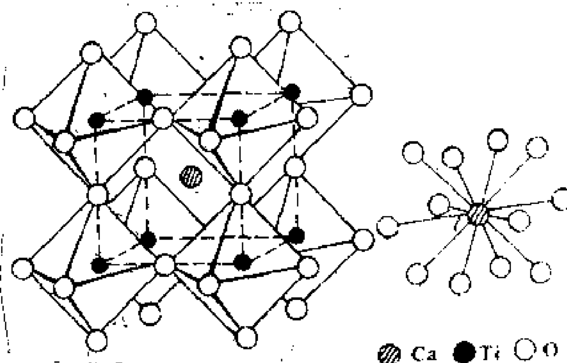


图 2-1-45

下面简要介绍铁电体及钙钛矿型结构中自发极化的微观理论。对于一个理想的单晶体,如果外加电场不存在时,单元晶胞中的正负电荷中心不相重合,也就是说每一单元晶胞具有一定的固有偶极矩。同时又由于晶格的周期性,单元晶胞的固有偶极矩自发地在同一方向上排列整齐,使晶体出现极性,这时这个晶体就处于自发极化状态。如果发生自发极化的方向能随着外电场方向的改变而改变,那么这种晶体就称为铁电体。实际上并不存在理想晶体,即使是单晶,其内部或多或少有缺陷如空位,位错等,这些缺陷的存在使得单元晶胞的固有偶极矩不可能在整个晶体范围内排齐。通常在加上电场以前铁电体中总是存在着一系列的自发极化方向不同的区域,自发极化方向相同的晶胞所组成的小区域称为电畴。

铁电体中单元晶胞中的固有偶极矩是如何出现的?主要是由于晶体中某些离子偏离了平衡位置所造成的。由于离子偏离了平衡位置,单元晶胞中正负电荷中心就不相重合,出现了偶极矩,但是一般晶体中离子只能作弹性位移,即偏离了平衡位置马上就有强大的恢复力使它回到原来的平衡位置,不可能在偏离平衡位置后在新的位置上稳定下来。按照这样分析,问题就比较明确,即要使晶体自发极化应满足以下两个条件:

(i)离子位移之后保持在新的位置上的力要非常大;

(ii)位移后离子恢复到原来位置的恢复力要小。

并且必须是第一个力大于第二个力,才可能在新的位置上稳定下来,在没有外电场作用下,使离子保持在新的位置上的力,只能是离子位移之后产生的强大内电场。而内电场的大小和恢复力的大小都是与晶体结构有密切联系的,以钛酸钡为例定性说明之。从图 2-1-44 及图 2-1-45 可知钛离子处在氧八面体中。仔细研究钛酸钡的晶格结构,便可发现它和其它非自发极化的钙钛矿型晶体有显著不同。在稍高于 393K 时,钛酸钡晶体中晶胞长度 $a=0.401$nm,钛离子和氧离子的中心距是 0.2005nm,而钛、氧离子的半径之和是 0.196nm,这说明钛氧离子之间还有 0.0045nm 的间隔(见图 2-1-46),也就是说氧八面体空隙要比钛离子大。因此,钛离子

发生位移后所受到的恢复力是小的。另一方面，钛氧离子之间相互作用是相当强烈的。当钛离子发生位移向某一氧离子靠近时，使氧离子也向钛离子靠拢并发生强烈的电子位移极化，而氧离子极化后所形成的电场又反过来促使钛离子进一步位移，这样相互作用直到外层电子云相互渗透后所形成的恢复力与内电场力平衡时为止。钛、氧离子相互作用所形成的内电场相当强烈，完全可能超过钛离子位移不大时所产生的恢复力。因此在一定条件下是有可能使钛离子在新的位置上稳定下来，从而使单元晶胞中正负电荷不重合，产生偶极矩。

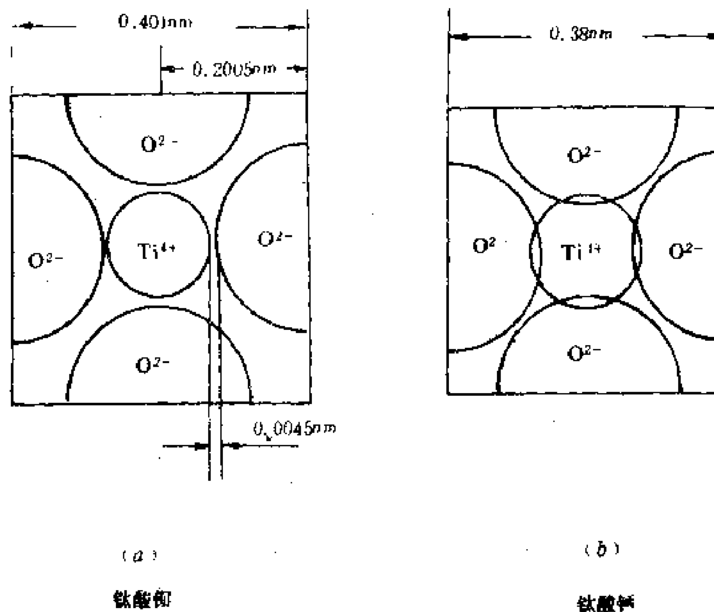


图 2-1-46 钛酸钡及钛酸钙的剖面图

那么钛酸钙同样是有钛、氧离子，而且结构和钛酸钡相同，为什么就不存在有自发极化的现象呢？从图 2-1-46(b)可以看到在室温下，钛酸钙的晶胞长度 $a=0.38$nm，钛、氧离子中心之间的距离为 0.19nm，较钛、氧离子半径之和小 0.006nm。这就是说氧八面体的空隙比钛离子小得多，钛氧离子的外层电子云发生强烈的相互渗透。因此钛离子位移时所受到的恢复力相当大，这就使得钛离子无法在新的位置上稳定下来，从而出现自发极化。其他的钙钛型晶体要判断是否能出现自发极化，亦可以用类似方法进行判断。

现在再继续讨论钛酸钡的情况，上面分析了钛酸钡能够出现自发极化的两个条件，那么为什么在居里温度(393K)以上不出现自发极化，而在居里温度以下才出现呢？这是因为晶体中的原子或离子总是在它们平衡位置附近进行微小的热振动，当然钛离子也是在氧八面体中进行着热振动。当温度比较高时，钛离子的平均热振动能量比较高。钛离子位移后所形成的内电场不足以使它本身稳定在新的位置上，当然也不足以使周围晶胞中的钛离子沿着同一方向发生位移，这时候氧八面体的钛离子向周围六个氧靠近的几率相等。平均来说钛离子位于氧八面体中心，并不特别偏向某一个氧离子。当温度比较低时，钛离子的热振动能量便下降，热振动能量最低的那些钛离子，便不足以克服钛离子位移后所形成的内电场之作用力。于是就要向某一个氧离子靠近，例如向 Z 轴方向的氧离子 A 靠近(见图 2-1-47)，这就发生了自发位移。这时候只要周围晶格中的钛离子的平均热运动能量比较低，那么这种自发位移便能涉及周围晶胞使所有的钛离子都同时沿着一方向发生位移，形成了自发极化的小区域，这便是电畴，与此同时

在这个小区域内的晶胞外形发生变化。晶胞沿着钛离子位移向(如图 2-1-47 中的 Z 轴)伸长，而其他两个方向则略缩短。原来在 393K 以上是立方晶系，三个轴相等。到 393K 以下有一轴伸长成为四方晶系，而那伸长的轴就是四方晶系的 C 轴。

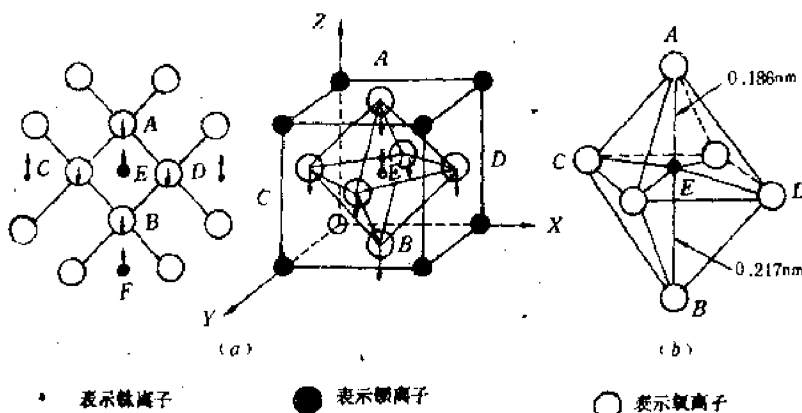


图 2-1-47

按照上述机理，若是在理想晶体中，电畴从形成中心开始一直可以扩展到整个晶体。但实际晶体中往往从某一中心扩展到晶格缺陷附近就停止，因为到缺陷处离子之间的内电场作用发生间断，这时只好等待另一些自发极化中心出现并各自按不同方向扩展，于是在一个晶体中出现一系列方向不同的电畴。由于钛酸钡晶体中的氧离子位于互相垂直的三个轴上，因此不同电畴中的钛离子的自发移动方向只能是互相反平行和垂直的。这也就从结构的角度解释了在钛酸钡晶体中为什么只有反平行和垂直的两类电畴。

实际上除了钛酸钡以外很多晶体都具有自发极化，人们发现大多数铁电体的结构都有氧八面体。并且，氧八面体中的空隙越大，氧八面体中的高价金属离子的半径越小，电荷越大，晶体就越容易产生自发极化。当然也并不是所有含有氧八面体的晶体都有可能发生自发极化，除了强大的内电场，较小的恢复力外，氧八面体以顶点相联组成一条氧-高价金属离子线也是很重要的。金红石晶体中，虽然有氧八面体中间是高价金属离子 Ti^{4+}，但是没有钛-氧离子线，无法出现链锁反应向前扩展而形成电畴，因此不能产生自发极化，所以金红石晶体不是铁电体。

五、$LiNbO_3$ 结构与电光效应

$LiNbO_3$ 晶体是目前用途最广泛的新型无机材料之一，它是很好的压电换能材料、铁电材料、电光材料、非线性光学材料及表面波基质材料。在室温下 $LiNbO_3$ 结构的空间群为 C_{3v}^6-R3c。晶胞参数，若按三方晶胞，$a=0.54944$nm；$\alpha=55°52'$；$z=2$。若按六方晶胞，$a=0.51483$nm；$c=1.3863$nm；$z=6$。对该结构空间群的理解可以参考 α-Al_2O_3 的结构，不过应注意，对 $LiNbO_3$ 晶体来说，在居里点以上时为顺电相，空间群为 $R\bar{3}c$；在居里点以下时为铁电相，空间群为 $R3c$。

图 2-1-38 已指出 $LiNbO_3$ 结构与 α-Al_2O_3 和 $FeTiO_3$ 的结构有类似之处，氧原子作六方密堆积排列，Li^{+1}、Nb^{5+} 按一定规律在八面体空隙中。这些八面体沿 C 轴方向的排列如图 2-1-48 所示，氧八面体空隙位置的 1/3 为 Nb 离子占据，1/3 的位置为 Li 离子占据，还有 1/3 的位置空着，Li^{+1} 和 Nb^{5+} 离子并不位于畸变八面体的中心位置，而是沿 C 轴向上或向下作了一些位移，这样，在晶体中就产生了偶极矩，表现出自发极化。

$LiNbO_3$ 晶体做为电光材料在光通讯中起到光调制作用，所谓电光效应就是对物质施加电场引起折射率的变化的效应。施加电场使物质中原有电偶极矩的取向有某种优势的取向，因此

必定改变它的折射率，也就是加上电场后会使光率体起变化。在光通讯中电-光调制器就是用此原理进行光调制(见图 2-1-49)。在未施加电压时，使两偏振器相互垂直，光通过起偏镜而被检偏振器挡住，不能通过。加上电压后，光率体变化，致使光能通过，其强弱可视电压变化而异。因此，随电压信号不同致使透过光的强弱也跟着变化，这就是进行了调制。

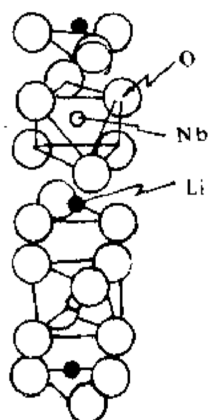


图 2-1-48 沿 C 轴的氧八面体排列方式

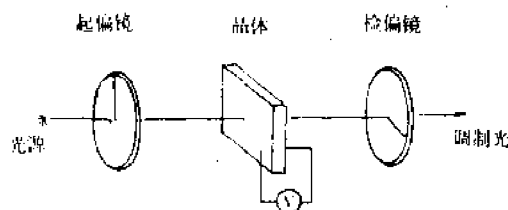


图 2-1-49 电-光调制器

六、$PbMoO_4$ 结构与声光效应

$PbMoO_4$ 是重要的声光材料，其晶体结构属白钨矿型结构。如图 2-1-50 所示。空间群为 C_{4h}^6 --$I4_1/a$，晶胞参数为 $a=0.5432$nm；$c=1.2107$nm；$z=4$，图 2-1-51 示出了该结构微观对称要素的。

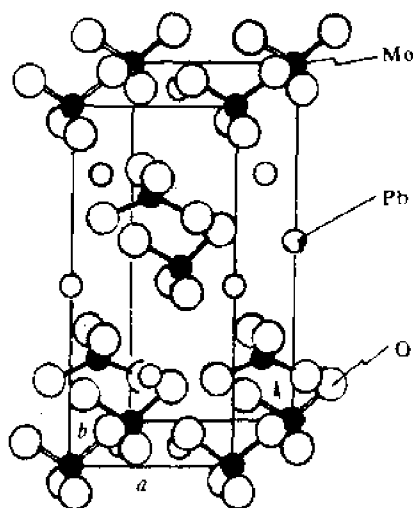


图 2-1-50 $PbMoO_4$ 结构图

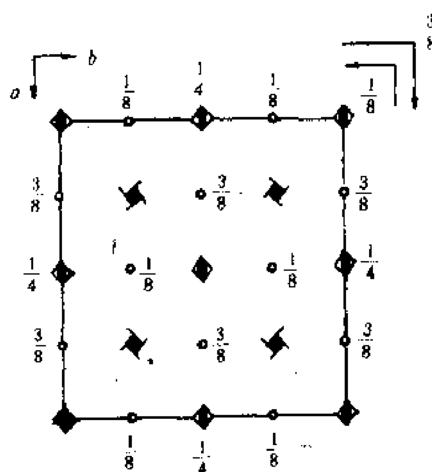


图 2-1-51 C_{4h}^6 的微观对称要素位置

图 2-1-52 是沿 a 方向的投影。为了便于观察微观对称要素仅把 Pb^{2+} 和 Mo^{6+} 离子示出，$[MoO_4]^{2-}$ 中四个氧的方位有二种，但同一套体心格子中的每一个 Mo^{6+} 周围之氧的方位是一致的。图 2-1-53 示出了 4_1 螺旋轴的对称操作。

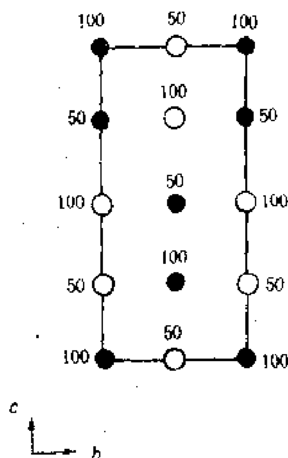
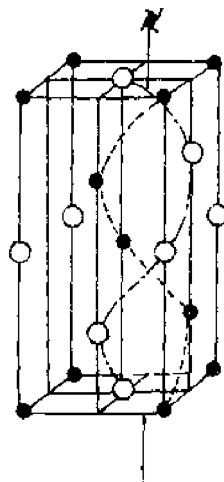


图 2-1-52


图 2-1-53

声光效应是指光被声光介质中的超声波所衍射或散射的现象。如图 2-1-54 所示，在声光晶体一端贴上压电换能器（一般用 $LiNbO_3$ 晶体），输入高频电信号后压电晶体产生高频振荡，其频率通常在超声波范围，这是一个弹性波，传入声光晶体后介质将产生压缩和伸长，当激光束通过压缩-伸长应变层时就能使光产生折射或衍射，折射率随位置的周期性变化就起到衍射光栅的作用，光栅常数即等于输入的超声波波长。显然输入的超声波波长发生变化，光衍射角也就随之而变化。人们可以控制高频电路的输入频率，从而控制激光偏转角。声光激光打印机就是利用这一原理设计而成。

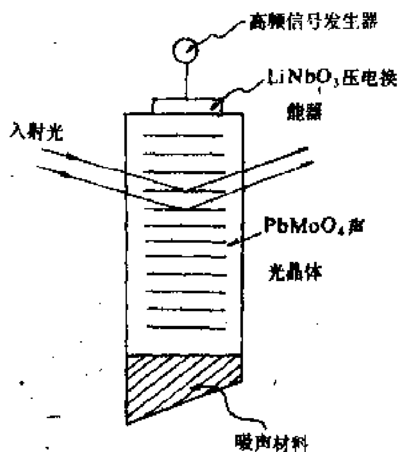


图 2-1-54　声光效应示意图

要设计高衍射效率的声光器件，首先要选择声光品质因数 M_2 高的介质。$M_2=\frac{n^6p^2}{\rho v^3}$，式中 n 为折射率，p 为光弹分量，ρ 为密度，v 为声速，对于搞声光材料的科学工作者就是要在不增大超声损耗的前提下提高 M_2。

七、尖晶石和反尖晶石结构与亚铁磁性

镁铝尖晶石（Al_2MgO_4）是 A_2BO_4 型的典型结构。该结构如图 2-1-55 所示。空间群为 O_h^7-Fd3m，$a=0.810nm$，$z=8$。

O^{2-} 作面心立方紧密堆积，Mg^{2+} 进入四面体空隙，而 Al^{3+} 占有八面体空隙，由于晶胞比较大含有 56 个原子（$8MgAl_2O_4$），所以全图的透视图很不容易看清楚，图 2-1-55(b) 只是 $\frac{2}{8}$ 个晶胞细节，整个晶胞则可以看成如图 2-1-55(a) 中的 8 块拼合而成。

每个晶胞中有 32 个 O^{2-} 离子，在紧密堆积中，每个球的周围都有 8 个四面体空隙，6 个八面体空隙。因此，32 个 O^{2-} 离子紧密堆积后应该有四面体空隙 $\frac{32\times 8}{4}=64$ 个，八面体空隙 $\frac{32\times 6}{6}=32$ 个。在每个晶胞中只有 Mg^{2+} 离子 8 个，Al^{3+} 16 个，因此，不论是四面体空隙，还是八面体空隙都没有被填满，由于低配位数的四面体若填充高价的正离子，排斥力要比填充在八面体中大，稳定性差，所以 Al^{3+} 填入了八面体空隙而 Mg^{2+} 填入了四面体空隙，虽然按照配位数与离子半径比之间的规律，Al^{3+} 和 Mg^{2+} 的配位数皆应该为 6。

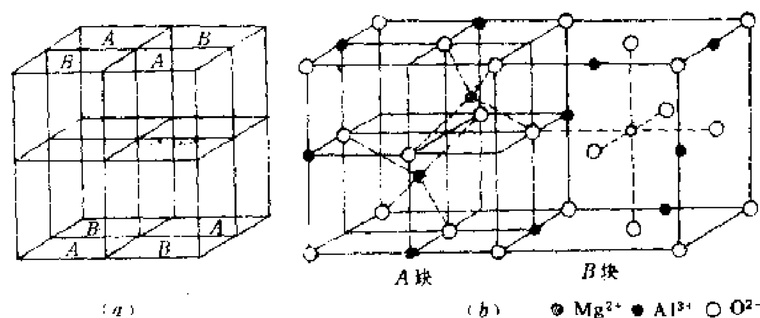


图 2-1-55　尖晶石($MgAl_2O_4$)的结构

为了便于理解该结构的空间群对称关系，将 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 投影到晶胞底面上，得到图 2-1-56，从这图上，可以很容易观察到 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 都各有两套立方面心格子。在 $a+b+c$ 的方位上有 $\bar{3}$，⊥a 方向上有 α 滑移面，⊥$a+b$ 方向上有反映面 m。

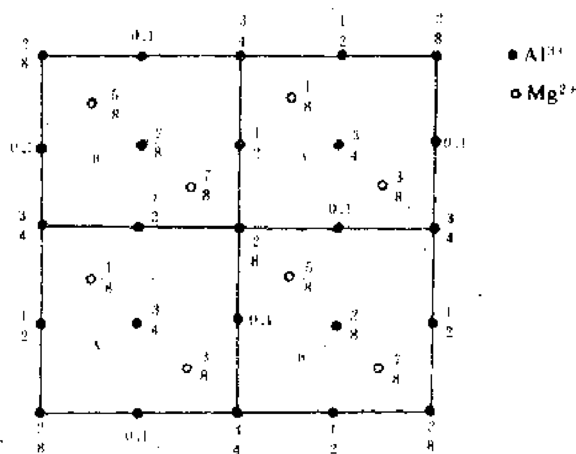


图 2-1-56　尖晶石中，Al^{3+}、Mg^{2+} 投影图

当所有的二价正离子 A 都填入四面体空隙，所有的三价正离子 B 都填充在八面体空隙，这种尖晶石称为正尖晶石。如果 A 占有的 8 个四面体空隙被 8 个 B 填充，而另外 8 个 B 和 8 个 A 填充到八面体空隙中，可用通式 $B(AB)O_4$ 表示(以示与 A_2BO_4 区别)，这种称为反尖晶石，对于许多过渡金属离子填充规律并不完全按离子半径比来决定，而是根据晶体场理论中的择位能。许多重要氧化物磁性材料都是反尖晶石结构。例如 $FeMgFeO_4$，$Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$。

氧化物磁性材料又称铁氧体，就具导电性而言属于半导体，但是作为磁性介质而被利用，铁氧体磁性材料和合金磁性材料之间最重要的差异就在于导电性。高频无线电新技术迫切要求既具有铁磁性而电阻又很高的材料，尖晶石铁氧体就是在这样的背景下发展起来的。通过较系统研究，人们认识到铁氧体的强磁性是属于亚铁磁结构，尖晶石的亚铁磁性的大小与阳离子在 A 位和 B 位的分布有关，而根据晶体场理论中的择位能，我们可以控制阳离子在 A 和 B 位置上的分布，从而达到增强磁性的目的。

第七节　硅酸盐结构

硅酸盐是数量极大的一类无机物，地壳中的岩石、砂子、粘土，人工制造的水泥、陶瓷、砖瓦、玻璃等都是硅酸盐。

一、硅酸盐结构的特点和分类

硅酸盐结构有以下四个特点：第一，每一个 Si^{4+} 存在于 4 个 O^{2-} 为顶点的四面体中心，构成 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体，它是硅酸盐晶体结构的基础。第二，$[SiO_4]^{4-}$ 四面体的每个顶点，即 O^{2-} 最多只能为两个 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体所共用。第三，两个邻近的 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体之间，如果要联结，只以

共顶而不以共棱或共面相联接。第四，$[SiO_4]^{4-}$四面体中的Si^{4+}可以被Al^{3+}置换形成硅铝氧骨干，骨干外的金属离子容易被其它金属离子置换，置换不同的离子，对骨干的结构并无多大的变化，但对它的性能却影响很大。

硅酸盐可以按硅(铝)氧骨干的型式分成岛状、组群状、链状、层状和架状，详见表 2-1-8。

表 2-1-8

结构类型	$[SiO_4]^{4-}$共用O^{2-}数	形　状	络阴离子	Si/O	实　　　例
岛　状	0	四面体	$[SiO_4]^{4-}$	1∶4	镁橄榄石 $Mg_2(SiO_4)$ 镁铝石榴石 $Al_2Mg_3(SiO_4)_3$
组群状	1	双四面体	$[Si_2O_7]^{6-}$	2∶7	硅钙石 $Ca_3[Si_2O_7]$
	2	三节环	$[Si_3O_9]^{6-}$	1∶3	蓝锥矿 $BaTi[Si_3O_9]$
		四节环	$[Si_4O_{12}]^{8-}$	1∶3	斧石 $Ca_2Al_2(Fe,Mn)BO_3[Si_4O_{12}](OH)$
		六节环	$[Si_6O_{18}]^{12-}$	1∶3	绿柱石 $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$
链　状	2	单链	$[Si_2O_6]^{4-}$	1∶3	透辉石 $CaMg(SiO_3)$
	2,3	双链	$[Si_4O_{11}]^{6-}$	4∶11	透闪石 $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$
层　状	3	平面层	$[Si_4O_{10}]^{4-}$	4∶10	高岭石 $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$
架　状	4	骨架	$[SiO_2]^0$	1∶2	石英 SiO_2
			$[(Al,Si_3)O_8]^{1-}$		钾长石 $K(AlSiO_3O_8)$
			$[Al,SiO_4]^{1-}$		方钠石 $Na(AlSiO_4)\frac{4}{3}H_2O$

从表 2-1-8 中可见，结构形状和Si^{4+}、O^{2-}离子数的比值有密切关系。

二、岛状结构及鲍林五规则

这一类的结构之所以称为岛状，是因为$[SiO_4]^{4-}$四面体的各顶角之间并不互相连接，每个O^{2-}除已经与一个Si^{4+}相接外，不再与其他的$[SiO_4]^{4-}$四面体中的Si^{4+}相配位。这样，每个O^{2-}剩下的 1 价可与其他金属离子相配位而得到满足。$[SiO_4]^{4-}$四面体之间是通过其他的金属离子联系起来的。

典型的岛状结构的硅酸盐有锆英石$Zr[SiO_4]$、橄榄石$Mg_2(SiO_4)$、石榴子石$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$、硅线石、红柱石、蓝晶石$Al_2O_3 \cdot SiO_2$、莫来石$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$以及γ-C_2S、β-C_2S和C_3S等。下面以镁橄榄石和石榴子石为例说明岛状结构的特点。

1. 镁橄榄石

镁橄榄石$Mg_2[SiO_4]$结构如图 2-1-57 所示。空间群为$D_{2h}^{16}=Pbnm$；晶胞参数，$a=0.476$nm，$b=1.021$nm。从图 2-1-57(b)可以观察到⊥a方向有两个b滑移面，在⊥b方向有两个沿对角线方向($a+c$)的滑移面n，滑移量是$\frac{1}{2}(a+c)$。从图 2-1-57(a)可以观察到⊥c方向上有两个反映

面 m,空间群对称要素图如图 2-1-58 所示。

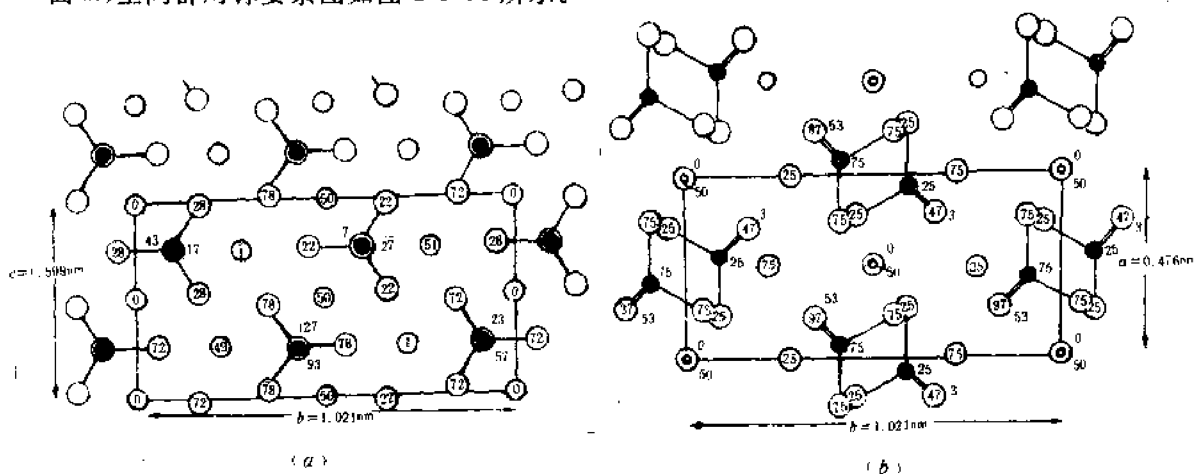


图 2-1-57 镁橄榄石结构

在这个结构中有两种正离子,它们周围的负离子(O^{2-})数分别是 4 和 6,因此有$[SiO_4]^{4-}$四面体和$[MgO_6]$八面体,$[SiO_4]^{4-}$四面体是一正一反相间排列着,一个四面体中的三个氧和另一个四面体中的三个氧,围住Mg^{2+}形成$[MgO_6]$八面体。可以看出硅氧四面体之间,并不直接相连,故称岛状结构。硅氧四面体之间,则是$[MgO_6]$八面体,它一方面把分立的硅氧四面体联成整体,一方面将Mg^{2+}安插到结构之中。

图 2-1-58 D對称要素图

鲍林五规则在镁橄榄石结构中体现是明显的。

鲍林第一规则指出,"在正离子的周围形成一个负离子多面体,正负离子之间的距离取决于离子半径之和,而配位数取决于半径之比。"

在镁橄榄石中,$\frac{R_{Si^{4+}}}{R_{O^{2-}}}=\frac{0.039}{0.132}=0.295$,在 0.225~0.414 之间;$\frac{R_{Mg^{2+}}}{R_{O^{2-}}}=\frac{0.078}{0.132}=0.59$,在 0.414~0.732 之间。在该结构中$Si^{4+}$的配位数为 4,$Mg^{2+}$的配位数为 6。

鲍林第二规则(又称电价规则)指出:"在一稳定的离子晶体结构中,每一负离子的电价等于或近似等于从邻近的正离子至该负离子的各种键强的总和。"

$$静电键强度\ S=\frac{正离子的价数}{配位数},$$

$$|Z^-|=\sum_i M_i S_i$$

式中 Z^-代表负离子的价数,M_i代表同一种静电键强度的正离子个数,以镁橄榄石为例,每个负离子 O^{2-}周围,有 3 个 Mg^{2+},1 个 Si^{4+},所以有

$$|-2|=3\times\frac{2}{6}+1\times\frac{4}{4}=2$$

鲍林第三规则是:"在一个配位结构中,公用棱,特别是公用面的存在会降低这个结构的稳定性,就高电价、低配位的正离子来说,这一效应特别巨大。"这一规则的物理基础在于两个多

面体中央正离子之间的库仑斥力会随着它们之间公用顶点数的增加而急增，从图 2-1-59 中的数据可一目了然。

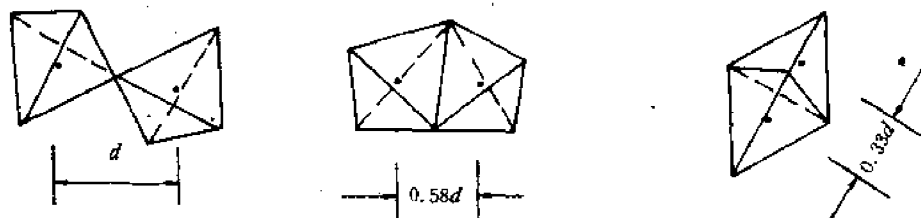


图 2-1-59

鲍林第四规则是："在含有一种以上正离子的晶体，高电价、低配位的那些正离子相互倾向于不公用配位多面体的几何元素。"猛一看似乎第三、第四规则差不多，其实第三规则是指一种正离子时的情况，第四规则是指多种正离子的情况。当然这两规则是紧密相关的，在镁橄榄石中 Si^{4+} 电价高、配位数低，没有公用任何几何元素，成为岛状分布。Mg^{2+} 电价低、配位数高，有共顶和共棱现象。

鲍林第五规则是："晶体中实质不同的组成者的种数，一般趋向最小限度。"对大量硅酸盐结构的研究，还没有发现在某一结构中既有岛状硅氧骨干，又有链状的硅氧骨干。在镁橄榄石中 $[SiO_4]^{4-}$ 均以分立的形式存在于结构中。如果一结构中，硅氧骨干的种类愈多，正、负离子分布情况就愈复杂，电场不易均衡，电价规则与对称关系均难以满足，往往形成非晶态。

由于镁橄榄石的结构比较匀称，离子间结合力也相差不大，故呈粒状，解理不显著，硬度比较高。

2. 石榴石

石榴石类硅酸盐的通式为 $A_3B_2(SiO_4)_3$，其中 A 为二价正离子，B 为三价正离子，比较重要的有镁铝石榴石 $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$、铁铝石榴石 $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$ 等。实验证明，在石榴石中，Al^{3+}、Fe^{3+}、Ga^{3+} 可以取代石榴石中的 Si^{4+}、钇（Y^{3+}）及一些稀土离子可以取代石榴石中的钙，这样就可获得一系列人工石榴石晶体，这类石榴石的通式可用 $A_3B_5O_{12}$ 表示，其中 A 代表 Y^{3+}、Lu^{3+} 或其他一些三价稀土离子，B 代表 Al^{3+}、Fe^{3+}、Ga^{3+} 等三价离子。其中最重要的是钇铝石榴石（$Y_3Al_5O_{12}$）、钇铁石榴石（$Y_3Fe_5O_{12}$）以及钆镓石榴石（$Gd_3Ga_5O_{12}$）。钇铝石榴石是重要的激光基质晶体，钇铁石榴石为重要的铁磁晶体。钆镓石榴石为磁泡衬底晶体，也是激光基质材料。下面以钇铝石榴石（YAG）为例讨论结构。

$Y_3Al_5O_{12}$ 的空间群符号及结构参数如下：

空间群 $O_h^{10}-Ia3d$；$a=1.23\text{nm}$；$z=8$。

在单位晶胞中有 8 个 $Y_3Al_5O_{12}$"分子"，也就是说有 160 个正负离子在一个晶胞中，显然是一个复杂的结构，图 2-1-60 是 2/8 个晶胞结构图。可以比较方便地观察部分微观对称关系及配位多面体的情况。整个晶胞是这样的 4 块组成，差别仅仅是每块中配位多面体的方位有所不同，从图 2-1-60 可以看到 Al^{3+} 有两种配位多面体，4 配位的四面体和 6 配位的八面体。而 Y^{3+} 则处在 8 配位的十二面体之中。在这图中还可以较容易地看出⊥$(a+b)$方向上的 d 滑移面，$\frac{1}{8}$ 高度的 Y^{3+} 经过滑移面反映后，再沿立体对角线方向滑移 $\frac{1}{4}(a+b+c)$，正好与 $\frac{3}{8}$ 高度上的 Y^{3+} 重合。

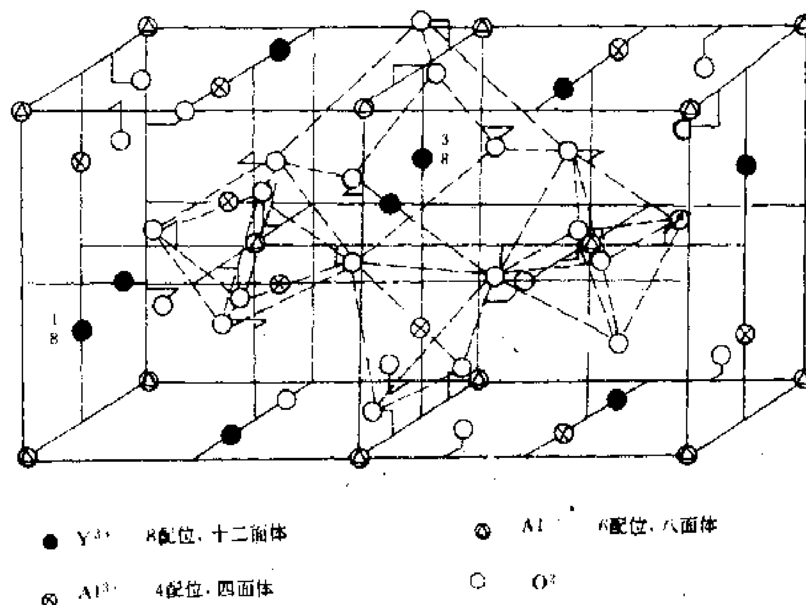


图 2-1-60　2/8 石榴子石(YAG)晶胞结构图

掺 Nd^{3+} 的 YAG 是比较理想的固体激光材料，从图 2-1-61 可知其属于四能级系统(图中标出 E_1,E_2,E_3,E_4)。图中 $^2K_{3/2}+^4G_{7/2}+^4G_{9/2}$，$^4G_{5/2}+^2G_{7/2}$，$^4F_{3/2}+^4S_{3/2}$，$^4F_{5/2}+^2H_{9/2}$ 和 $^4F_{3/2}$ 能级相对于基态 $^4I_{9/2}$ 为激发态，在这些激发态中处于 $^4F_{3/2}$ 能态的 Nd^{3+} 离子寿命稍长些，所以 $^4F_{3/2}$ 能态与其他几个激发态相比较又称亚稳态，$^4I_{11/2}$ 和 $^4I_{13/2}$ 能态都可作为终态。一定数量的基态 Nd^{3+} 离子吸收了 530nm，580nm，760nm，820nm，880nm 等波长的光源辐照后，它们的能态就跃迁至上述各激发态。处于各激发态的 Nd^{3+} 很快经过非辐射跃迁，以热能形式释放出一部分能量给基质晶格，然后处于亚稳态 $^4F_{3/2}$。在实现 $^4F_{3/2}-^4I_{11/2}$，$^4F_{3/2}-^4I_{9/2}$，$^4F_{3/2}-^4I_{13/2}$ 能态间跃迁时，产生波长 1060nm 等的荧光，最后都将经非辐射跃迁回到基态 $^4I_{9/2}$。实现粒子数反转所感生的辐射经振荡，放大后就能产生激光输出。

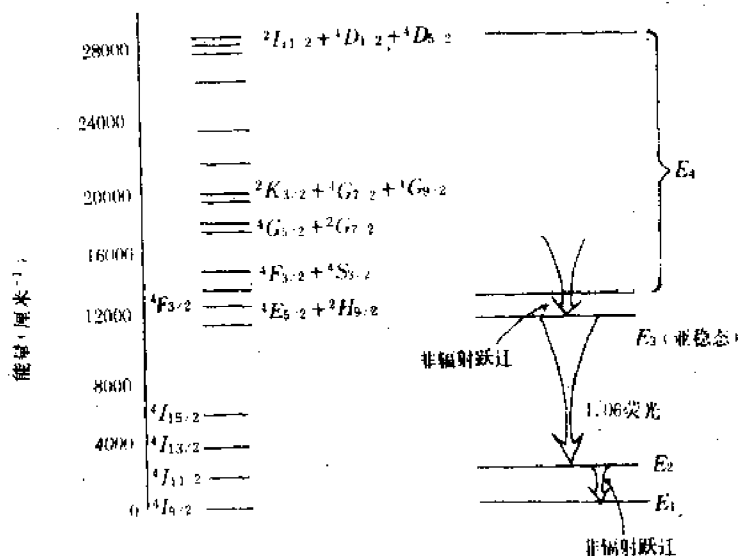


图 2-1-61　Nd^{3+} 在钇铝石榴石中能级图

Nd^{3+}：YAG 有一个较大的缺点是缺少与现有光源相匹配的吸收带。特别是三价稀土离子作激活剂的光泵工作物质，效率较低，因为它在可见光区域的吸收光谱是由 4f－4f 跃迁决定

的，它由弱而细的谱线组成，不可能更有效地吸收光泵能量，因而限制了产生激光的效率。为了克服这个限制，提高光泵效率，提出了“敏化”问题。它是把另一种离子作为敏化剂，与激活剂同时掺入晶体。敏化剂的特点是能够吸收更多的光泵能量，并通过不同的方式转移给激活离子（转移的方式包括辐射转移、共振转移、非共振转移）。敏化剂的加入相当于使激活离子的吸收光谱扩展和强化，因此，常常使本来不能被激活剂吸收的光泵能量，通过敏化剂吸收并转移给激活剂，从而成为对产生激光有用的能量。在YAG中同时掺入Cr^{3+}和Nd^{3+}，则Cr^{3+}对Nd^{3+}就有敏化作用。Cr^{3+}在YAG中的能级机构如图2-1-62所示，两个宽带分别和$^4A_2-^4T_2$及$^4A_2-^4T_1$跃迁一致，峰值分别是$17000cm^{-1}$（550nm）和$23200cm^{-1}$（410nm），带宽约100nm左右，在双掺晶体中由于Cr^{3+}将吸收的大量辐射能转移给Nd^{3+}，因而Nd^{3+}发出的荧光增强了许多。

图2-1-62　YAG：Nd^{3+}，Cr^{3+}能级图

在YAG晶体结构中，有Y^{3+}8配位的十二面体（六面体中每个面又折了一下）和Al^{3+}的八面体。这两种空隙恰好可以容纳Nd^{3+}和Cr^{3+}，价数也相当，这就给Nd：YAG敏化创造了有利的结晶化学条件。

三、组群状结构

当Si：O＝1：3时，就不可能成为分立的岛状结构，总有一个公用氧，或使结构形成链状或形成组群状，究竟形成哪一种要视环境中存在的正离子半径和价数而定。所谓组群状就是2个、3个、4个或6个$[SiO_4]^{4-}$四面体通过公共氧相联形成分立的硅氧络阴离子，如图2-1-63所示，这类结构又称分立的有限硅氧四面体群，只不过分立的范围比单独的$[SiO_4]^{4-}$要大。

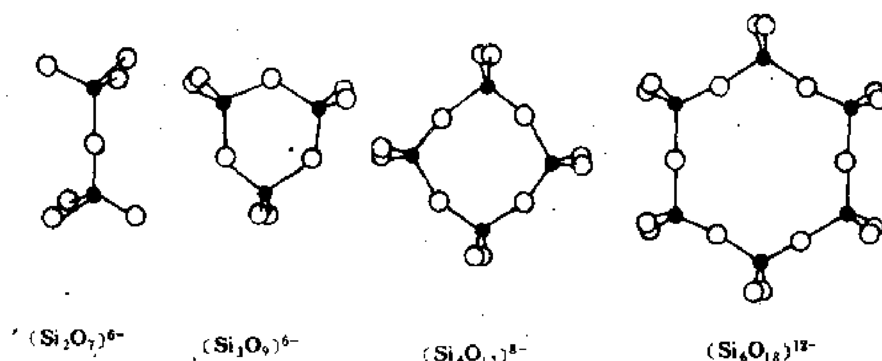


图2-1-63　各种分立的有限硅氧四面体群

绿宝石结构是具有6个$[SiO_4]^{4-}$四面体通过公共氧相联成六节环$[Si_6O_{18}]^{12-}$的典型结构，其分子式为$Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$，结构如图2-1-64所示，空间群为D_{6h}^2 $P6/mcc$，晶胞参数是：$a=0.921nm$，$c=0.917nm$，$z=2$。

图2-1-64（a）是绿宝石结构在（0001）面上投影图，由于在50高度上有一个对称面m，为了使投影图清楚，只投了50至100高度的半个晶胞。图2-1-65表示了整个晶胞的立体图，图中只把六节环示出，可以看到100高度上的六节环和50高度上的六节环错开了30度角，从投影图上看到粗线画的是100高度的六节环，细线画的是50高度上的六节环。仔细观察结构图，可以看到每个75高度上的Be周围的4个氧离子正好是邻近4个六节环上各出一个，即一个

Be^{2+}离子拉住了6个六节环。同样,每个75高度上的Al^{3+}离子拉住了6个六节环,六节环加上Be^{2+}、Al^{3+}的连结,使结构变成了一个整体。同时也应注意到每个六节环的价数是负12价,而3个Be^{2+}和2个Al^{3+}正好是正12价。价数匹配,形成的配位多面体又正好符合半径比。所以在自然界各种晶体的形成是有其特定的条件的。同样是Si:O=1:3的情况下,若是出现较高电价,较小半径的正离子,它们的电价凑起来正好与六节环的负价相当时就有可能出现环状的绿宝石结构。当自然环境中不存在Be^{2+}、Al^{3+}这类离子,而是Ca^{2+}、Mg^{2+}等正离子时,就可能要出现链状结构。这些知识对材料设计提供了很有价值的依据,在不能完全用量子化学计算的情况下,这一类知识是指导我们考虑新材料的唯一有效办法。

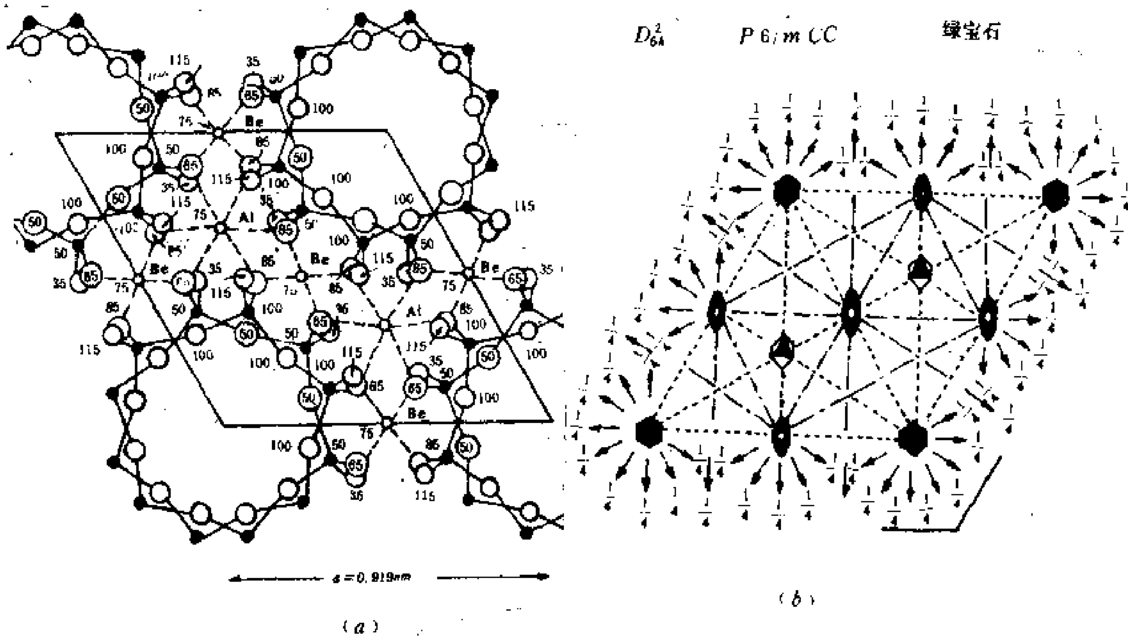


图 2-1-64 绿宝石结构在(0001)面上投影图与微观对称要素图

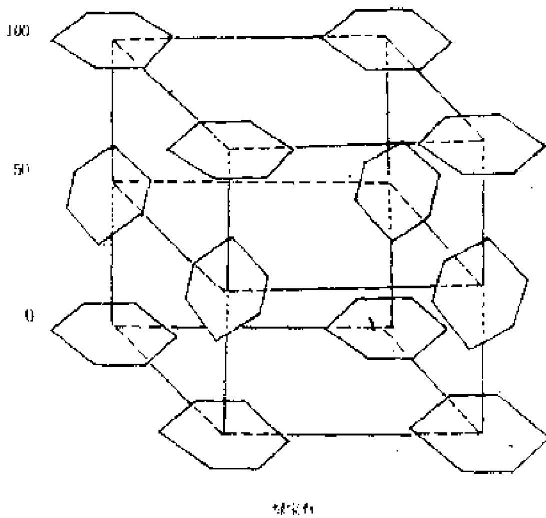


图 2-1-65 绿宝石立体示意图

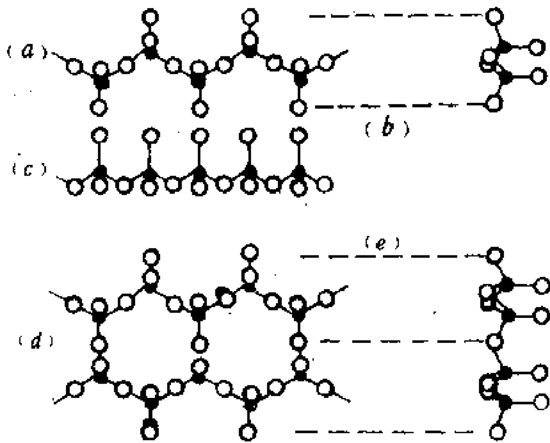


图 2-1-66 硅氧四面体所构成的链

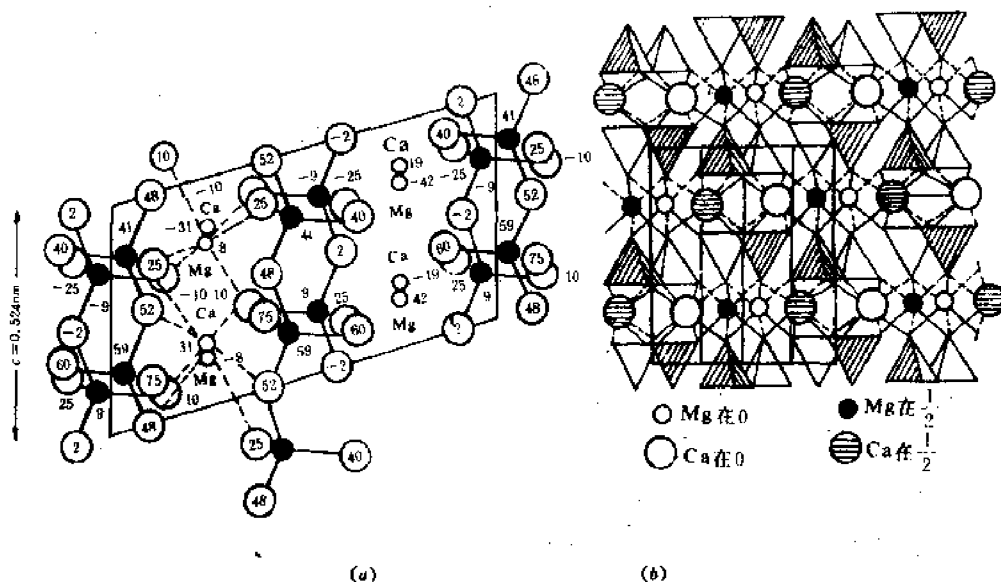
搞清了投影图再来理解微观对称要素就不困难。例如垂直 a 有一 c 向滑移面，每一对 50 和 100 高度的 Si^{4+} 离子就符合这一对称关系。

这一结构中有空旷的部分，既可以成为离子迁移的通道，也可以使离子在受热后加大了热振动之振幅，而不使晶体有明显的膨胀。因此，具有这种结构的材料往往是有显著的离子电导，较大的介质损耗，较小的膨胀系数。堇青石（$Mg_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$）具有和绿宝石相同的结构，由于其膨胀系数很小，以它为主晶相的瓷可做电工陶瓷，不易开裂，但它不宜做无线电陶瓷，因为在高频下使用介质损耗太大。

四、链状结构

硅氧四面体通过共用氧离子相连，在一维方向延伸成链状，这种链又可分为单链和双链。在单链中每个$[SiO_4]$四面体上有两个 O^{2-} 成为桥氧，其结构如图 2-1-66(a)所示，可以看出是以$[Si_2O_6]^{4-}$为结构单元不断重复而成。故单链结构单元的化学式应写为$[Si_2O_6]_n^{4n-}$。两条相同的单链通过尚未公用的氧可以组成双链，如图 2-1-66(b)所示，这时是以$[Si_4O_{11}]^{6-}$为结构单元在一维方向延伸，故双链的化学式为$[Si_4O_{11}]_n^{6n-}$。在双链中的$[SiO_4]$四面体，一半有两个桥氧，另一半则有三个桥氧。现举透辉石为例。

透辉石是单链结构，化学式是 $CaMg[Si_2O_6]$，空间群为 $C2/c$，晶胞参数：$a=0.974nm$，$b=0.8899nm$，$c=0.525nm$，$\beta=105°37'$，$z=4$。图 2-1-67(a)、(b)为透辉石结构(010)面和(001)面的投影图。



(a)　　(b)

图 2-1-67　透辉石晶体结构(a)—(010)面，(b)—(001)面投影

图 2-1-68 可以帮助理解透辉石的结构，各硅氧链平行于 C 轴伸展，并且硅氧四面体的位置是一个向上、一个向下更迭地排列着 Mg^{2+} 的配位数是 6，是被 6 个活性氧所包围，Ca^{2+} 的配位数是 8，是被 4 个活性氧和 4 个非活性氧（即桥氧）所包围。

在无线电陶瓷中常常碰到以顽火辉石为主晶相的瓷，将透辉石结构中的 Ca^{2+} 全被 Mg^{2+} 所替代，则可以得到属斜方晶系的顽火辉石 $Mg_2[Si_2O_6]$。

辉石类晶体从离子堆积结合状态来看，比绿宝石类晶体要紧密，因此像顽火辉石、锂辉石 $LiAl[Si_2O_6]$都具有良好的电绝缘性能，是高频无线电陶瓷和微晶玻璃中主要的晶相。

图 2-1-69 是 C_{2h}^6-C2/c 空间群的全部微观对称要素图。

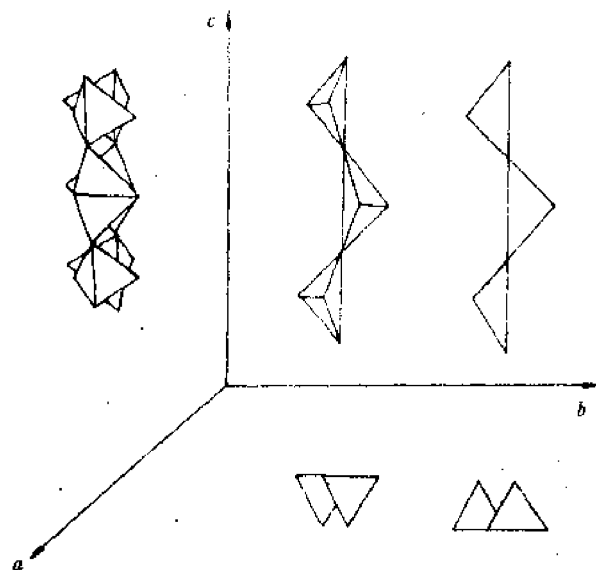
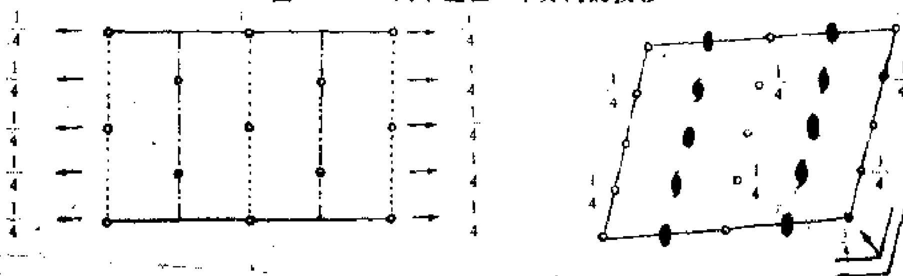
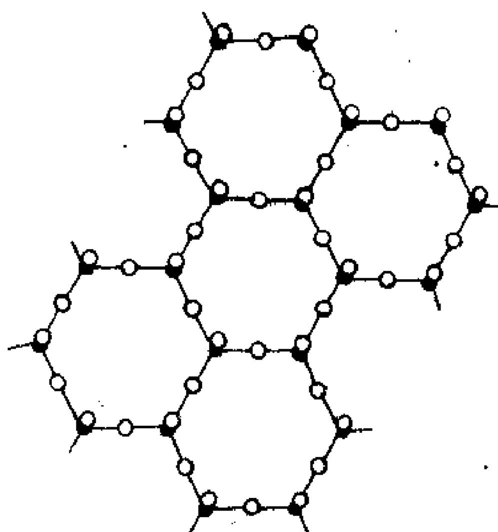


图 2-1-68　两单链在三个方向的投影


图 2-1-69　$C2/c$ 空间群微观对称要素图

五、层状结构


图 2-1-70　硅氧四面体层结构

这种结构的基本单元是硅氧四面体通过三个公共氧(即桥氧)构成的向二维空间无限延伸的六节环的硅氧层(见图 2-1-70)。在这种层中可以取出矩形单位$[Si_4O_{10}]^{4-}$,所以硅氧层的化学式是$[Si_4O_{10}]_n^{4n-}$,每个硅氧四面体上只有一个活性氧,它还可以与其他正离子再发生配位关系,从而构成一个整体结构。活性氧可以是全部朝上如高岭石,也可以是一层朝上、一层朝下,中间有外加正离子构成复网层,如滑石。现以高岭石为例。

高岭石是陶瓷业中最重要的矿物原料之一,其结构如图 2-1-71 所示,该图示出了三个方向的投影。其化学式为 $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ 空间群 $C1$,晶胞参数:$a_0=0.5139nm$, $b_0=0.8932nm$, $c_0=0.7371nm$, $\alpha=91°36'$, $\beta=104°48'$, $\gamma=89°54'$; $z=1$。

从空间群符号可知高岭石属于三斜晶系,具有 1 次轴。玻璃也有 1 次轴,但不能用 $C1$ 表示其结构。在高岭石结构中可以划分出三斜晶胞,虽然这三斜晶胞没有其它对称关系,但整个晶体可以通过该晶胞的平移而得到。玻璃结构中是划分不出相应的晶胞。

高岭石结构中,Al^{3+}的配位数是 6,每个 Al^{3+}同时与两个 O^{2-}和四个$(OH)^-$相连,这两个

O^{2-}起到了桥梁作用，把硅氧层和水铝石层联系在一起形成单层网。Al^{3+}只填充了 2/3 的八面体。每个单层已保持了电中性，层间是靠氢键联结，显然层间结合力是弱的，所以高岭石易成碎片。

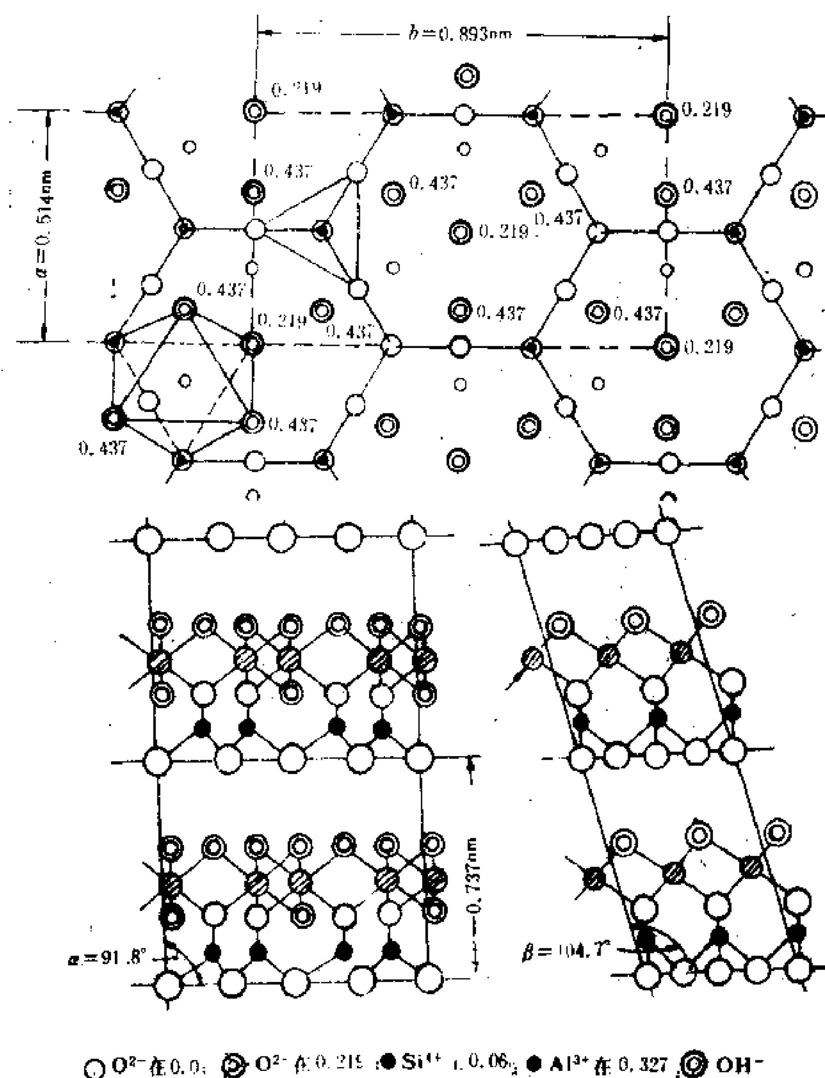


图 2-1-71　高岭石的结构

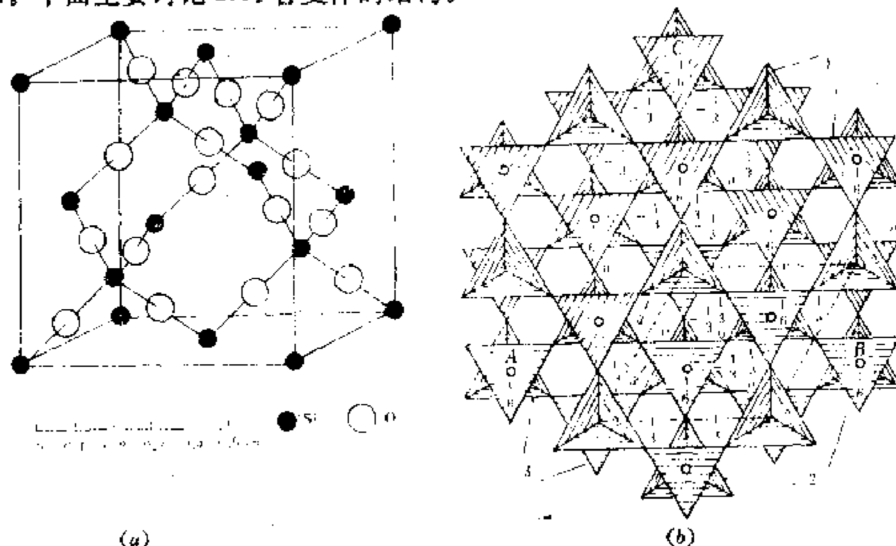
六、架状结构

当 Si : O=2 时，必然每个硅氧四面体中的 O^{2-}全部为桥氧，这样就形成架状的硅石类结构，最规则的是 α-方石英结构（见图 2-1-72(b)），从图中可以看到，每一层都是由活性氧更迭地指上、指下的硅氧四面体层组成。

如果在骨架中有〔AlO_4〕参加，也就是一部分硅氧四面体中的 Si^{4+}被 Al^{3+}置换，则骨架中就有多余的负价出现，需要外加正离子补充进来以保持电中性和晶格歪扭所造成的空隙得到填充。由于键强不一样，使得 Si—O 和 Al—O 链疏密不均，各层不相平行，而不平行的硅氧层通过 Si—O—Si 链连成的骨架是长石类架状结构的基础。

有些含水的硅铝酸盐晶体受到灼烧时，由于晶体中的水被赶出，产生类似沸腾的现象，称为沸石。这类硅铝酸盐晶体，具有很空旷的硅氧骨架，在结构中有许多孔径均匀的孔道和内表面很大的孔穴，其中含有水分子，若将它加热把孔道和孔穴内的水赶出，就能起吸附剂的作用，

直径比孔道小的分子能进入孔穴，直径比孔道大的分子被拒之门外，起着筛选分子的作用，故称沸石分子筛。下面主要讨论 SiO_2 各变体的结构。



(a)　　　　　　　　　　(b)

图 2-1-72　α-方石英的结构

(a)立体图　　　(b)沿三次轴方向投影图

1. α-方石英结构

α-方石英的结构如图 2-1-72、2-1-73 所示。空间群为 O_h^7-Fd3m，晶胞参数 $a=0.713$nm，$z=8$。将图 2-1-72(a)沿对角线方向观察，就可以更好地理解图 2-1-72(b)。在该图中，可以明显看出 α-方石英结构是由更迭地一上一下活性氧的硅氧层互相对放起来而形成的结构，公共氧成为每对四面体的对称中心，从该图应能看出三层。要理解该结构的空间群对称关系，特别是垂直 a 轴的 a 向滑移面，应仔细观察图 2-1-73，该图是沿 C 轴投影的图。75 高度的 Si^{4+} 通过 a 滑移面反映后再沿对角线滑移 $\frac{1}{4}(b+c)$ 即和 100 高度的 Si^{4+} 重复。

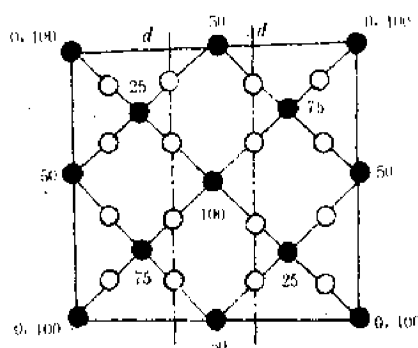


图 2-1-73　沿 C 轴投影图

2. α-鳞石英

α-鳞石英的结构如图 2-1-74 所示，空间群 $D_{6h}^4-P6_3/mmc$。晶胞参数为 $a=0.504$nm，$c=0.825$nm，$z=4$。该结构可看成平行(0001)面，硅氧四面体按六节环的连接方式构成四面体层，和层状结构中的四面体层不同之处是，α-鳞石英中，硅氧四面体层中任何两个相邻的四面体的角顶，指向相反方向。然后上下层之间再以角顶相连而成架状结构。与 α-方石英不同的是两个共顶的硅氧四面体的连接方式相当于中间有一个对称面，而不是以公用氧为对称中心。

要理解 α-鳞石英中的微观对称关系，应画出沿 C 方向的投影图标出原子高度(如图 2-1-75 所示)，这就可一目了然。

3. α-石英和 β-石英

α-石英属于六方晶系，空间群有两种，右旋 $D_3^4-C3_122$，左旋 $D_3^6-C3_222$。晶胞参数为：$a=0.501$nm，$c=0.547$nm，$z=3$。图 2-1-76 是 α-石英的结构在(0001)面上的投影图及相应的微观对称要素图。

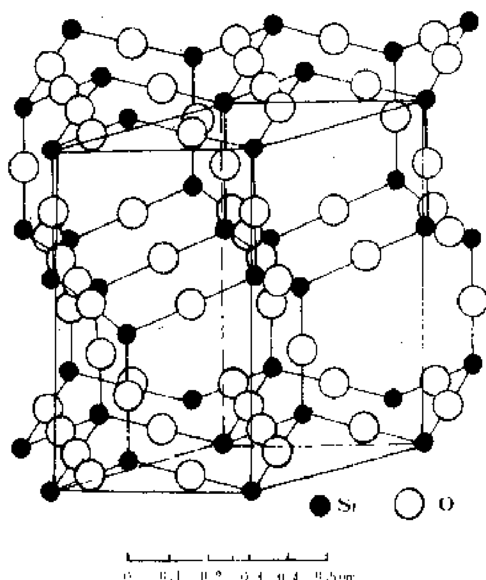


图 2-1-74 α-鳞石英的结构

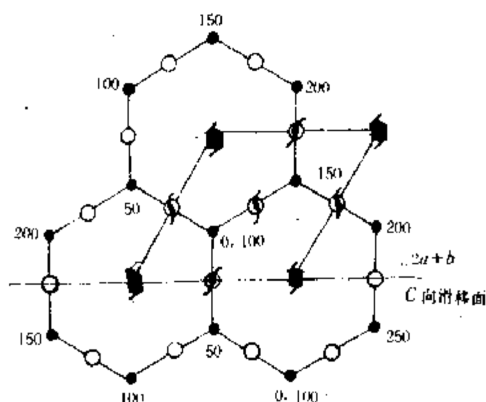
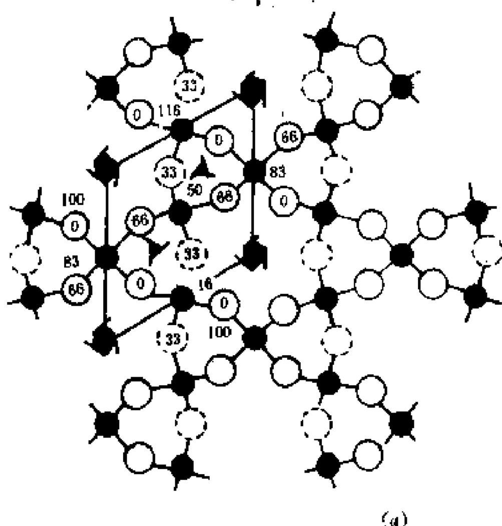
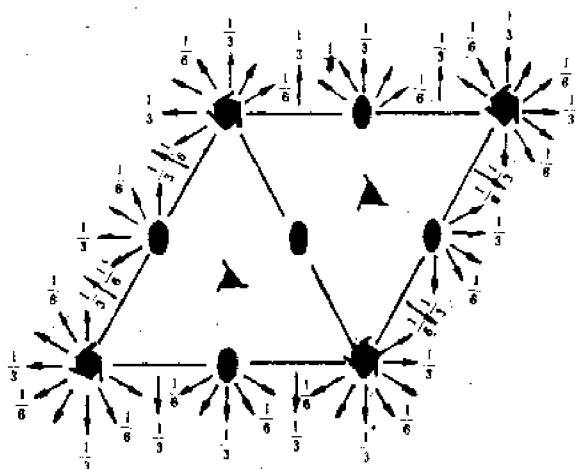


图 2-1-75 沿 C 方向投影图

$D_6^5-P6_422$





(a) (b)

图 2-1-76 左旋石英结构及微观对称要素

(a)在(0001)面上的投影图;(b)微观对称要素图

该结构的微观对称关系比较明显,只有垂直 C 轴的几个方向的二次轴不好理解,图 2-1-77 画出了沿 C 轴分布的硅、氧离子和二次轴的位置,高度仍是指沿 C 轴的高度。

β-石英是在 α-石英的基础上晶格稍加歪扭而得,见图 2-1-78,硅氧四面体群间各环节都未破坏,晶体依然保持右形或左形,只是六次螺旋轴降低为三次螺旋轴,见图 2-1-79。

在 32 点群中,具有对称中心的晶类有 11 种,属于这 11 种晶类的晶体均不显示压电性。α-方石英和 α-鳞石英的点群分别为 O_h 和 D_{6h},属于具有对称中心的晶类,故没有压电性。通常所指的压电晶体——水晶是指 β-石英,其点群是 D_3,是属于不具有对称中心的晶类。在不具有对称中心的 21 种晶类中,除 O-432 晶类由于对称性很高不显示压电性外,其余 20 种晶类均有压电性。

一些晶体在外力的作用下发生变形时,它的某些表面上会出现电荷积累,这种现象称为正

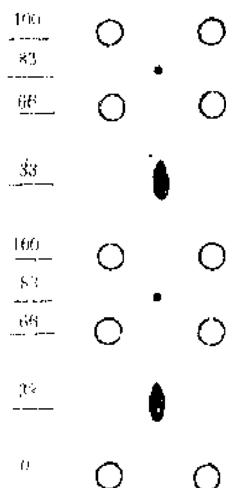


图2-1-77 ⊥C轴沿a索图方向二次轴。

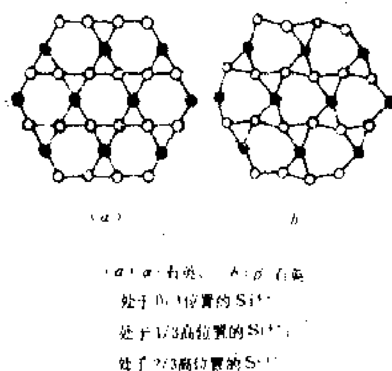


图 2-1-78 α-石英与β-石英间的关系

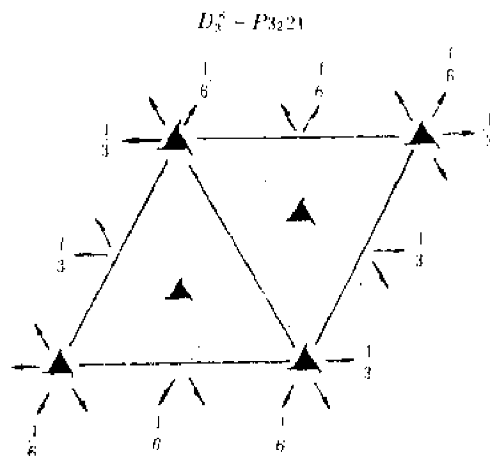


图 2-1-79 左旋β-石英微观对称要

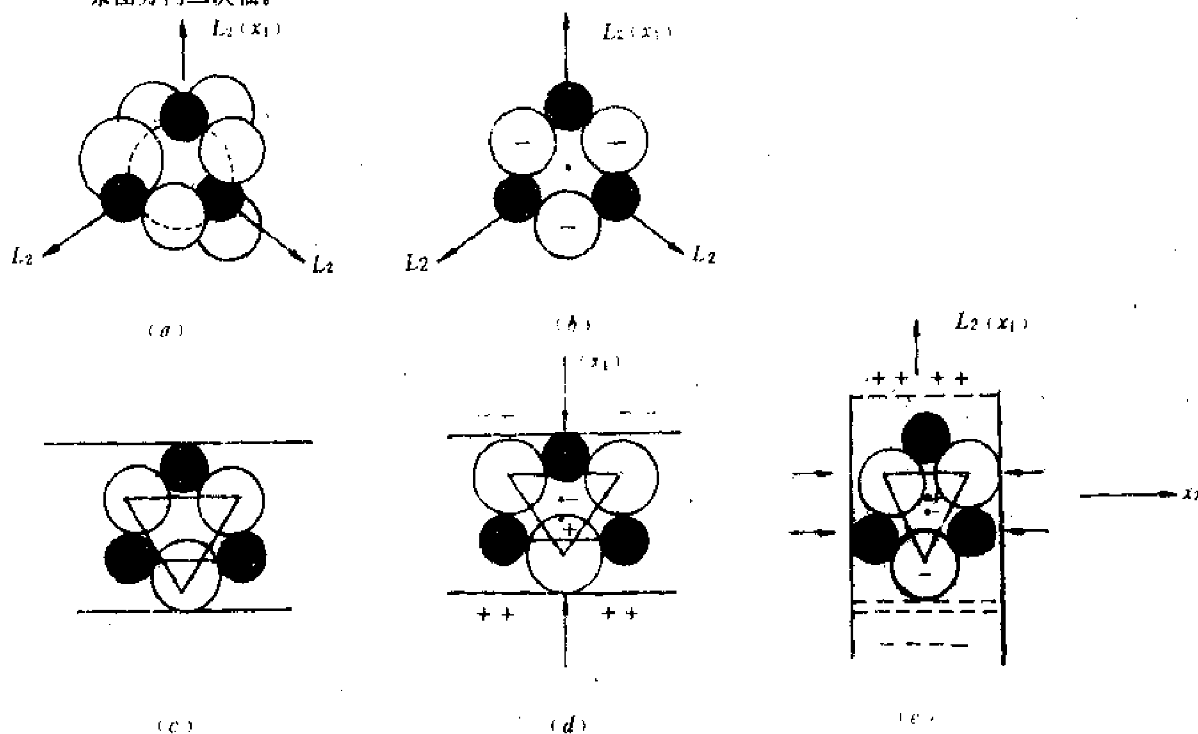


图 2-1-80 在石英中产生压电效应机理

压电效应。压电效应首先是在石英晶体中发现，因为其温度稳定性和机械强度都很好，至今仍是用量很大的一种压电晶体。由于晶体的各向异性，压电效应产生的方向、电荷的正负都随切片的方位而变化。图 2-1-80 就是以石英为例表明了压电效应产生的机理及方位的关系，图 2-1-80(a)为石英的构造基元 SiO_2 沿 C 轴的堆积示意图，(b)表示了正负电荷重心的分布情况，(c)表示在未受力的情况下，正、负电荷重心是重合的，整个晶体总电矩等于零，因而晶体表面不荷电。当沿 x_1 方向(也是 2 次轴方向)对晶体施加压力时，晶体发生变形，导致正、负电荷重心分离，从而引起晶体在垂直于该方向的表面荷电现象，如图 2-1-80(d)所示。如果沿 x_2 方向施加压力，则产生电荷的情况如图 2-1-80(e)所示。所以压电效应是由于晶体在外力作用下发生形变，电荷重心产生相对位移，从而使晶体总电矩发生改变造成的。以上讨论给出了两点启示：第一，方位不同，产生的压电效应将有所不同，因此，在用压电晶体制作器件时，一定要根据

器件的要求，切割出相应方位的晶片；第二，有对称中心的晶体，由于受到外力后，正、负电荷重心不会分离，故没有压电性。

七、硅酸盐结构小结

1. 硅酸盐的形成

一切硅酸盐都是由下列两部分构成：

①以$[SiO_4]^{4-}$为基元的各种"硅氧骨干"，这些骨干本身是带负电的络合离子。含铝的骨干可以认为是无铝骨干的衍生物。

②Si^{4+}以外的各种正离子通常配置在骨干之外，作为骨干与骨干间的联系者，称为"外加正离子"。在一种硅酸盐内，外加正离子可能不止一种，但它们的总电价(+)必需等于骨干的电价(−)，外加正离子的种数等于零时的硅酸盐就是石英(SiO_2的各种变体)。

2. 关于(无铝)硅氧骨干

从$[SiO_4]^{4-}$形成各种硅氧骨干的过程，就是Si—O—Si键的形成过程。在一切硅酸盐中，每个O^{2-}最多只与2个Si^{4+}直接键合。根据这一原理，可以把一切硅氧骨干总括为：



$$[Si_xO_{4x-y}]^{(4x-2y)-}$$

3. 关于铝和氧

铝在硅酸盐结构中有两种存在形式：

①作为$[AlO_4]^{5-}$存在于骨干之内，在这场合下，Al^{3+}改变了骨干络离子的电价。

②Al^{3+}作为外加正离子存在于骨干之外。

氧在硅酸盐结构中也有两种形式：

①作为骨干中正离子(Si^{4+}、Al^{3+})的联系者，或者骨干与外加正离子的联系者。

②作为$(OH)^-$的组成部分，存在于骨干之外。

4. 骨干的取决

不同的硅氧比将造成不同类型的硅氧骨干，这已经比较清楚了。但有许多情况是硅氧比相同，仍然有不同形式的骨干形式。如绿宝石和透辉石的硅氧比皆为1∶3，一个是环状，一个是链状，这是什么原因？所谓骨干的取决，就是分析归纳在相同硅氧比的前提下骨干的类型还将取决于什么？

①外加正离子的电价

$\sum W^+$必需等于骨干络离子的电价。

②外加正离子的大小

与配位数和骨干所形成的空隙有关。

③外加正离子的相对含量，用比值$\frac{外加正离子数}{骨干正离子数}$表示。

5. 各种正离子在硅酸盐结构中所起的作用

①硅离子与硅氧四面体

由于硅离子的高电价和小半径，使Si—O的键强为1，d_{Si-O}仅0.16nm左右(由于极化d_{Si-O} < $R_{Si}+R_O$)，这样强大的键在硅酸盐中是独一无二的。因此在硅酸盐的形成过程中，尽管各式各样的外加正离子对O^{2-}百般吸引，但硅离子总是保持它的4个O^{2-}的配位；尽管$[SiO_4]^{4-}$四面体相互结合的形式变化多端，但四面体本身不变。

另一方面，正因为硅离子的电价很高，半径很小，两个相邻硅离子之间的库仑斥力也比硅酸盐中任何其它正离子互相间的库仑斥力为大。为此，在硅酸盐中只有分立的硅氧集团，而没

有分立的其它含氧集团。

硅氧四面体一方面要求分立，以便减弱库仑斥力，另一方面又力求合并(形成硅氧骨干)，以便在必需裁减 O^{2-} 的场合下保持着四面体。分立和合并的矛盾对硅酸盐结构具有决定性的意义。

骨干的形式与外加正离子的电价和半径之间存在着各种程度上相互依存和相互排斥的关系。当原子比 O∶Si≥4 时，$[SiO_4]^{4-}$ 四面体分立的要求满足了，这时外加正离子是必不可少的；否则无法达到电性中和。当原子比 O∶Si=2 时，四面体完成了自我中和；这时外加正离子没有插足的余地。当原子比 O∶Si 的值在 4 与 2 之间时，问题的中心在于骨干与外加正离子的对口，而骨干含铝与否具有关键性的意义。

②硅氧骨干与外加正离子

当硅酸盐从熔融状态，通过逐步冷却而结晶时，首先是硅离子把 O^{2-} 吸引到它的周围，构成硅氧四面体，然后按照外加正离子的电价和半径来决定四面体相互结合的形式，并借助于外加正离子的电荷和配位，把骨干单位"胶合"起来成为晶体。

当原子比 O∶Si 在 2 以上时，由电价较高、半径较小的外加正离子(如 Mg^{2+})与岛型、环型或链型、层型硅氧骨干组成的硅酸盐具有一定的稳定性。

③含铝硅氧骨干与外加正离子

(*a*)在 $(SiO_2)^0_\infty$ 的基础上，以 Al^{3+} 代替部分 Si^{4+}，取得到的含铝架型骨干有着独特的性格。首先是骨架中出现异常巨大的空隙，其次是由于 Al^{3+} 代 Si^{4+} 一般不会很多，所以这类骨干电价均较低。空隙大而电价低，显然有用半径大而电价低的外加正离子(如 K^+)来填充空隙及补偿电价平衡，长石类和沸石类结构正好说明此点。

(*b*)在 $(Si_4O_{10})^{4-}_\infty$ 的基础上，以 Al^{3+} 代替部分 Si^{4+}，所得含铝层型骨干也具有巨大的空隙，但骨干的电价很高(原有－4 价再加上 Al^{3+} 和 Si^{4+} 的差价)。据此理想的外加正离子应该是电价既高、半径又大，然而这样的正离子是没有的。解决办法只有半径大的 K^+ 类离子与电价高的 Al^{3+} 离子相结合，共同承担外加正离子的任务满足含铝层型骨干的要求。这就是云母类结构的本质。

第八节　硼酸盐结构

众所周知，硼酸盐玻璃有许多硅酸盐玻璃不可取代的优异性能，已成为一个很重要的玻璃品种。近年来陆续出现一些新的硼酸盐单晶材料，在激光技术和表面波技术方面起到了引人注目的作用。例如 β-偏硼酸钡(β-BaB_2O_4 简写 BBO)晶体是中国科学院福建物质结构研究所首先发现的一种被国内外专家誉为当今最优秀的激光紫外多倍频新材料。三硼酸锂(LiB_3O_5 简写 LBO)也是中国科学院福建物质结构研究所发明，是优秀的非线性光学材料。四硼酸锂($Li_2B_4O_7$)则是性能良好的声表面波基质材料。因此，研究硼酸盐晶体结构规律对开发新的硼酸盐晶体材料以及使现有的晶体生长更好、更大都有很重要的作用，对硼酸盐玻璃结构的理解也有促进作用。

硼酸盐结构的主要问题是硼氧骨干的结合形式，它具有和硅酸盐结构不同的四个特点：

(1)由于硼的原子半径小(0.088nm)，而电负性较强(2.0)，在硼氧骨架中，硼氧键的共价性比较显著。硼原子可以按平面三角形的 sp^2 杂化轨道和三个氧原子结合，也可以按四面体形的 sp^3 杂化轨道和四个氧原子结合，其链长一般如图 2-1-81 所示。硼酸盐中硼氧骨干可看作由

上述二种构型不同的原子团，经过各种型式的缩聚组成各种分立的、环形的、链型的、层型和骨架型的硼氧骨干。在晶体中随着结构的不同，包含配位数为 3 的硼原子和配位数为 4 的硼原子的比例不同。有的硼酸盐中硼原子全为三配位，有的硼酸盐中硼原子全为四配位，有的硼酸盐同时存在着配位数为 3 和配位数为 4 的硼原子，所以硼氧骨干的结构比较复杂多样，见图 2-1-82。

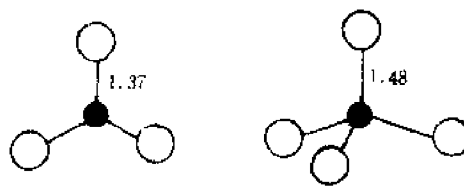


图 2-1-81　硼原子的两种配位

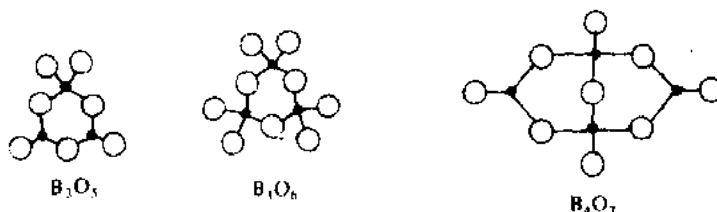


图 2-1-82　几种环状硼氧体系的基本结构型式

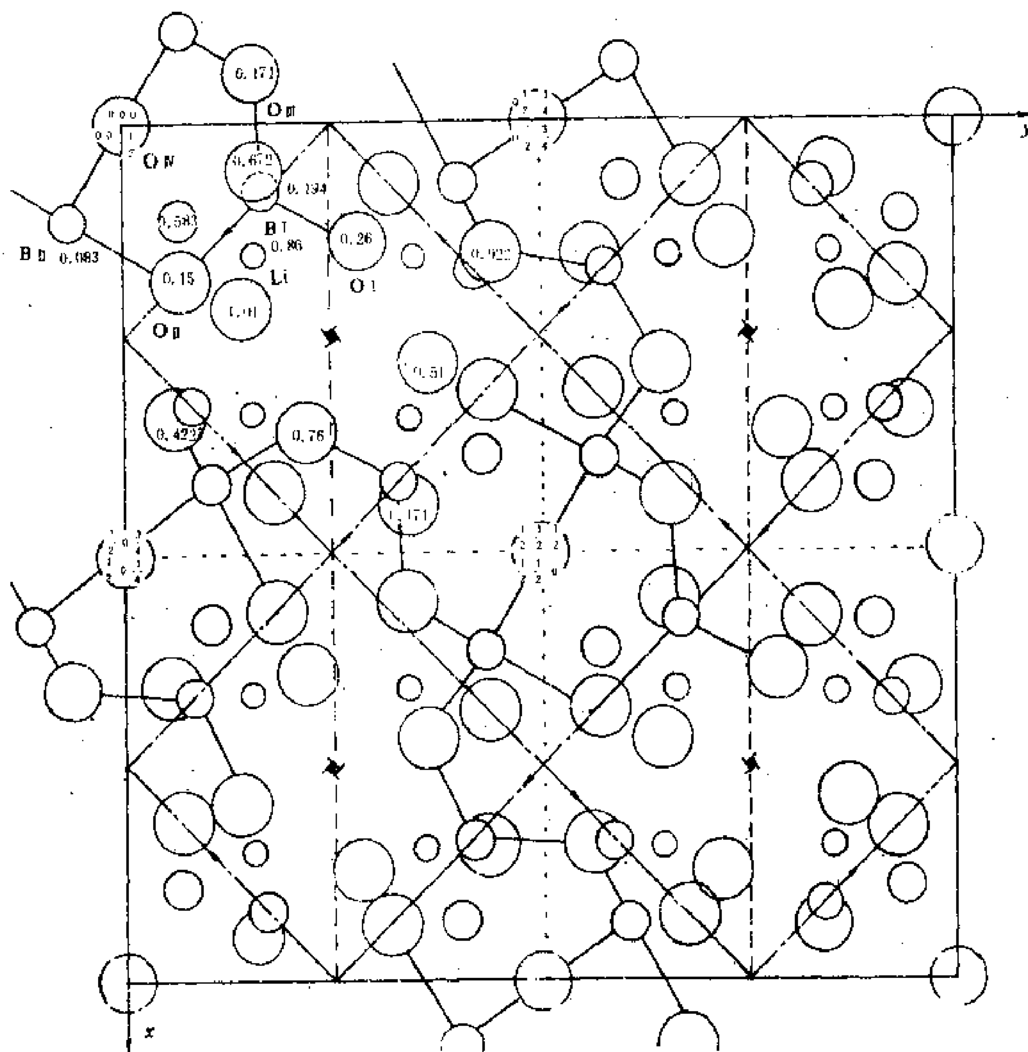


图 2-1-83　$Li_2B_4O_7$ 的结构

(2)在硼氧骨干中，三配位或四配位的硼氧基团一般公用顶点相连，氧原子通常和两个硼原子相连接，也有少数晶体，氧原子可和三个硼原子连接，例如 SrB_4O_7 等。

(3)在硼酸盐中，氢原子总是和氧原子相连，但并不是全部以结晶水的形式存在，有些是以 OH 基的形式和硼原子连接。

(4)具有环状结构的硼氧骨干，已知的都是由三个硼原子和三个氧原子组成的六元环。六元环可允许链角在一定范围内变动，比较稳定，组成六元环的硼原子既可以是三配位也可以是四配位。

现以四硼酸锂为例。

四硼酸锂($Li_2B_4O_7$)单晶，空间群为 $C_{4v}^{12}-I4_1cd$，晶胞参数 $a=b=0.947nm$，$c=1.026nm$，$z=8$，结构如图 2-1-83 所示。显然这是一个比较复杂的结构，在 1 个晶胞中有 56 个 O^{2-}，32 个 B^{3+}，16 个 Li^{+1}。在图 2-1-83 中，可以观察到在图 2-1-82 中 B_4O_7 所特有的环状硼氧体系的基本结构型式。

四硼酸锂单晶具有高声速、高机电耦合系数及温度稳定性好的特点，在研究高频体波和声表面波器件方面有重要的应用。从结构的角度看要得到大块高质量的单晶并不容易。首先由于硼的配位数既有 3 也有 4，使结构复杂，原子从无序状态要按结构要求排列整齐是缓慢的，生长速度稍有波动将会出现错排等晶体缺陷。其次由于硼酸盐与硅酸盐有类似之处，都是玻璃形成体，熔体中存在各种硼氧骨干，使熔体粘度很大，导到晶体生长过程中的质量输运也很慢。这些都是该晶体生长速度极慢的原因。

第九节　晶体场理论

一、概述

晶体场理论是化学键的一种模型，对研究过渡元素尤为有用。在讨论决定离子晶体结构的基本因素时，我们把离子看成是一个带电荷的圆球体。实践证明，大部分离子晶体是可以根据这种简单的静电理论来予以说明。但是，对部分填充 d 轨道的非球形对称的过渡元素离子，却不能用同样的理论解释。由这些离子参与构成一系列的晶体中所出现的一些现象，要应用晶体场理论才能得到很好的说明。

晶体场理论认为中心过渡元素离子处在周围配位负离子电荷的静电场(即晶体场或配位场)作用之下，将发生 d 轨道能级的分裂。分裂的情况将取决于周围配位体的类型、位置和对称性。另一方面，配位体的配置也会受到中心过渡元素离子的影响而发生变化，引起配位多面体的畸变。

总之，晶体场理论主要是讨论过渡元素离子的 d 轨道在配位体电荷的电场作用下能级分裂的情况，以及由此对晶体结构和性质产生的影响。

二、在不同配位多面体晶体场中 d 轨道的能级分裂

1. d 轨道在八面体中的分裂情况

在没有配位多面体时，自由的过渡金属离子的五个 d 轨道具有相同的能量(即五重简并)。现设有六个相同负离子，各沿 x、y、z 三个坐标轴的正、负方向向金属离子接近，显然最终是构成八面体。在接近的过程中，d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道则处于和配位负离子迎头相碰的地位(见图 2-1-84(a)(b))。当有电子进入这些轨道后，将受到带负电配位体的静电强烈推斥作用，因而能量增高，而沿着坐标轴对角线方向伸展的 d_{xy}、d_{xz}、d_{yz} 轨道，由于它们正好插在配位负离子的空隙中

间，因而轨道中的电子则受到较小的排斥，它们的能量相应要比前两个低，(见图 2-1-84(c)(d)(e))。这样，原来相等的五个 d 轨道，在正八面体配位的晶体场中便分裂成为两组：一组是能量较高的 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道，称为 e_g 轨道。另一组是能量较低的 d_{xy}、d_{xz}、d_{yz} 轨道，上述文字可用下列方式表达：

当五个 d 轨道在八面体晶体场中分裂成 e_g 和 t_{2g} 两组轨道时，e_g 轨道中的每个电子所具有的能量 E_{e_g} 与 t_{2g} 轨道中的每个电子具有的能量 $E_{t_{2g}}$ 两者之差，称为晶体场分裂参数。在八面体中以 Δ_0(或 $10D_q$)表示之，即：

$$\Delta_0 = E_{e_g} - E_{t_{2g}}$$

量子力学的一个原理指出：在外场作用下，d 轨道的平均能量是不变的。根据这个原理，在分裂前和分裂后，五个 d 轨道的总能量应相等，设取分裂前 d 轨道的能量为计算能量的零点，则有：

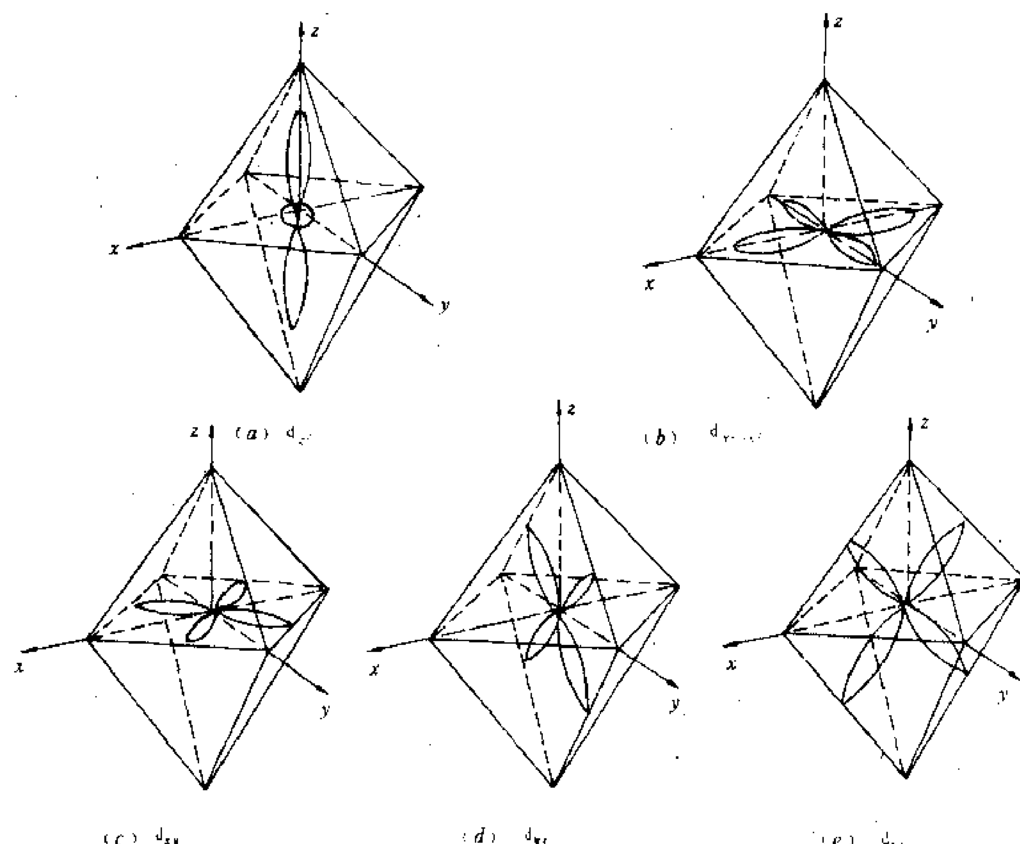
$$2E_{eg} + 3e_{t_{2g}} = 0$$

$$E_{eg} - E_{t_{2g}} = \Delta_0 = 10D_q$$

二式联立即可得到：

$$E_{t_{2g}} = -\frac{2}{5}\Delta_0$$

$$E_{e_g} = \frac{3}{5}\Delta_0$$



(a) d_{z^2}　(b) $d_{x^2-y^2}$　(c) d_{xy}　(d) d_{xz}　(e) d_{yz}

图 2-1-84　五种 d 轨道在八面体空隙中的方位

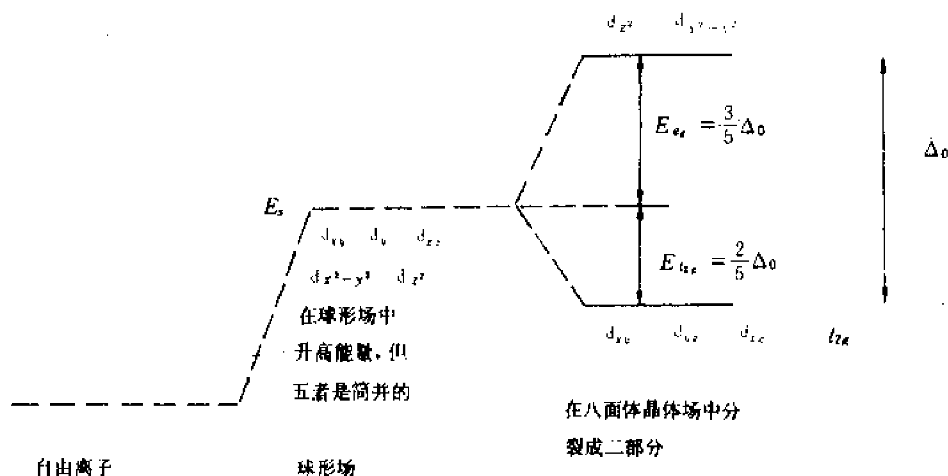


图 2-1-85

2. d 轨道在四面体中的分裂情况

对于正四面体，中央离子处于正四面体的中心，即图 2-1-86 中的坐标原点。可以看出 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的极大值指向立方体的面心，而 d_{xy}、d_{yz}、d_{xz} 轨道的极大值都指向立方体各连线的中点。前两个轨道离配位体的四个顶角(负离子中心所在位置)较远，处于这两个轨道中的电子受到配位体负电荷的作用较弱，因而轨道的能量较低，后三个轨道离配位体的四个顶角较近，处于这三个轨道中的电子受到配位体的推斥作用较强，故它们的能量较高。

所以在正四面体场作用下，五简并的 d 轨道分裂为两组，d_{z^2}、$d_{x^2-y^2}$ 属于低能组，以符号 e 表示，d_{xy}、d_{yz}、d_{xz} 属于高能组，以符号 t_2 表示之。

d 轨道在四面体中和八面体中能量分裂情况对比如图 2-1-87。

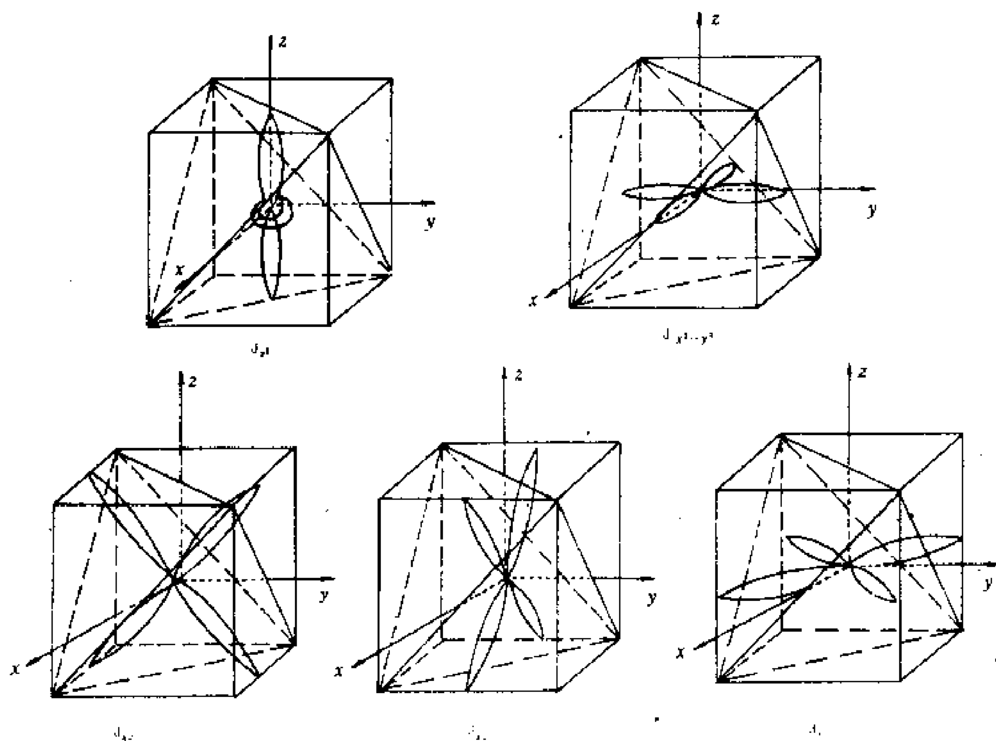


图 2-1-86　五种 d 轨道在四面体空隙中的方位

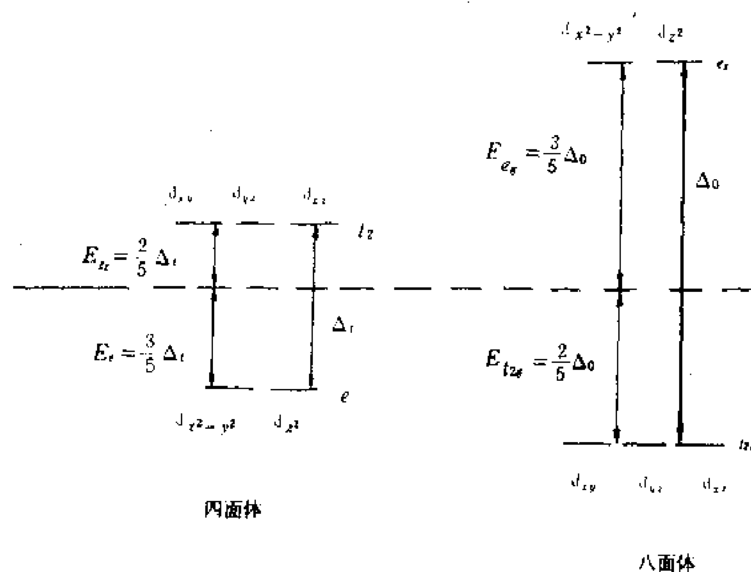


图 2-1-87

三、高自旋态和低自旋态

当一个轨道已被一个电子所占据之后，若要将第二个电子填入此轨道并与之配对时，第二个电子和原有电子之间存在着一定的排斥作用，克服这种排斥作用所需要的能量，称为电子成对能，以 P 表示。

在晶体场作用下，中央离子的 d 轨道能级发生分裂，这时将电子填入 d 轨道必须考虑到两个因素，即能级分裂因素和电子自旋因素。分离能 Δ 的影响驱使电子优先占据能量较低的轨道，电子配对能 P 的影响，则要求各个电子尽可能分占不同的 d 轨道，并保持自旋平行。当两个因素不发生矛盾时，只能得到一种电子排布；当这两个因素发生矛盾时，则可能得到两种电子排布，见表 2-1-9。

表 2-1-9　八面体络合物中的自旋

d 电子数	弱场高自旋排布					强场低自旋排布				
	t_{2g}			e_g		t_{2g}			e_g	
1	↑					↑				
2	↑	↑				↑	↑			
3	↑	↑	↑			↑	↑	↑		
4	↑	↑	↑	↑		↑↓	↑	↑		
5	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑		
6	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓		
7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑	
8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

从表中所示对于八面体络合物来说，分离能 Δ 和成对能 P 的影响，对于 d^1、d^2、d^3、d^8、d^9、d^{10} 都是一致的，故它们都只有一种稳定的电子排布。

对于 d^4、d^5、d^6、d^7 若晶体场作用强即 Δ 较大，则电子应尽可能填入能量较低的轨道，由于同一轨道中的两个电子的自旋必须反平行，这就出现了络各物的低自旋态；若成对能 P 较大，则电子应尽可能分占不同的 d 轨道并保持自旋相互平行，这就出现了络合物的高自旋态。归纳如下：弱晶体场——Δ 小——P 作用相对大——高自旋态；

强晶体场——Δ 大——P 作用相对小——低自旋态。

四、晶体场稳定能和姜-泰勒效应

络合物的稳定性可用其晶体场稳定化能的大小来衡量，以下简称（CFSE 即 Crystal Field Stabilization Energy）。其定义是 d 电子处于未分裂的 d 轨道的总能量和它们进入分裂的 d 轨道后的总能量之差。例如 Fe^{2+} 有 6 个 d 电子，它在弱八面体中采取高自旋构型 $(t_{2g})^4(e_g)^2$，故其晶体场稳定化能为：

$$\begin{aligned}CFSE &= 0-(4E_{t_{2g}}+2E_{e_g})\\ &= 0-[4\times(-4D_q)+2\times(6D_q)]\\ &= 0+16Dq-12D_q=4D_q\end{aligned}$$

当 d 电子数发生变化时，正八面体和正四面体络合物在弱场或强场中的 CFSE 值也要随之发生变化。下面以弱正八面体为例讨论。

在弱正八面晶体场中晶体场稳定化能（以 D_q 为单位）应该是

d^1 时，$CFSE = 0 - E_{t_{2g}} = 4D_q$

d^2 时，$CFSE = 0 - 2E_{t_{2g}} = 8D_q$

d^3 时，$CFSE = 0 - 3E_{t_{2g}} = 12D_q$

d^4 时，$CFSE = 0 - (-12D_q + 6D_q) = 6D_q$

……

可归纳如下：

d^n	d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
在弱正八面体中的 CFSE 值〔单位 D_q〕	0	4	8	12	6	0	4	8	12	6	0

上面数字表示同价数的金属离子在弱八面体场的作用下均采取高自旋构型，其稳定化能随 d 电子数的变化情况。明显看出这类络合物的稳定性顺序与其所含的 d 电子数有关，即

$$d^0<d^1<d^2<d^3>d^4>d^5<d^6<d^7<d^8>d^9>d^{10}$$

有人已用这些气态金属离子与水作用产生的水化热与 d 电子数的关系实验验证了这一变化规律。例如二价钙离子和二价第一系列过渡金属离子的 3d 电子数正好从 0 变化列 10，它们都可以和水分子生成八面体型的水化离，其水化热与 d 电子数的关系如图 2-1-88 所示的双峰曲线。

对图 2-1-88 可以有两方面的分析：第一，如果不考虑 d 轨道能级分裂产生的稳定化能，由于中央离子核电荷的逐步增加，3d 电子壳层则逐步缩小，因而极性的水分子和中央离子的距离也随之缩短，故水化作用也逐步加强。所以若从简单的静电作用来看，上述各离子的水化热应随 3d 电子的增加而逐步上升，几乎形成一条直线（见图 2-1-88 中虚线）。但实际曲线具有双

峰，这和考虑 3d 轨道分裂后的稳定化能的计算是大致相符合的。首先 d^0、d^5、d^{10} 稳定化能均等于零，这三个离子的对应点都落在虚线上。其它各点若扣除相应的稳定化能就可得到虚线上各相应的点。所以双峰形式的离子水化热曲线正好反映了络离子的稳定化能随 d 电子数的变化规律。

第二，仔细观察曲线，可发现双峰的峰值是和理论计算不相符合的。峰值并不是 d^3 和 d^8，而是 d^4 和 d^9，这是由于存在姜-泰勒效应（Jahn-Teller）使得 d^4、d^9 除分裂后的稳定化能之外，还要加上畸变所增加的稳定化能，这使 d^4、d^9 的离子水化热变大。

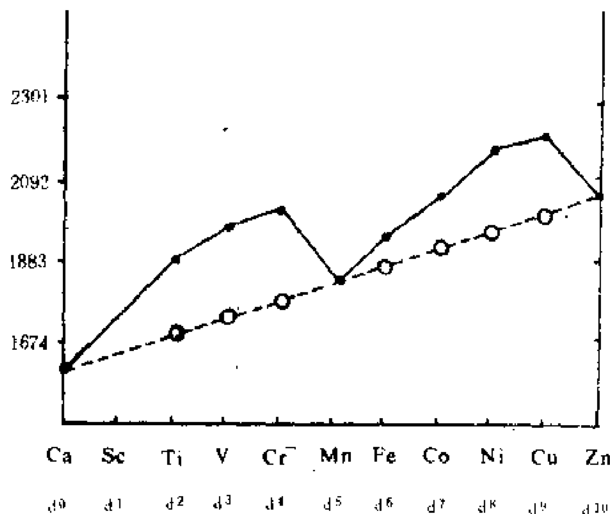


图 2-1-88 离子水化热与 d-电子数的关系

所谓姜-泰勒效应就是指：对 d 电子非球形对称分布的离子如果其基态能级是简并的(d 电子分裂后分成二组，每组是简并的)，则该过渡元素离子的环境自动地畸变为另一种几何形状时一定会解除简并。在这种几何形状中，通过使过渡元素离子中被占据的轨道的能量降低而获得一种更加稳定的电子构型。现以水化铜离子来进一步说明此效应。水化铜离子在正八面体中分裂成二组，其中 $(t_{2g})^6$ 已成饱和状态，而 $(e_g)^3$ 还有两种安排方式，即 $[d_{(x^2-y^2)}]^2(d_{z^2})^1$ 或 $[d_{(x^2-y^2)}]^{10}(d_{z^2})^2$。开始 $d_{(x^2-y^2)}$ 与 d_{z^2} 具有相同能量，故电子构型 $(t_{2g})^6(e_g)^3$ 有两个简并度。姜-泰勒效应指出这种简并性会自动消失。假设 e_g 轨道上的安排方式是 $[d_{(x^2-y^2)}]^1(d_{z^2})^2$，则由于 $d_{(x^2-y^2)}$ 轨道少一个电子，配位体在 x 轴和 y 轴方向所受之斥力降低，导致在 xy 平面上的四个配位负离子向中央离子靠拢，并形成四个较短的键，而在 z 轴上的两个配位负离子受到较大的推斥力使距离拉大，原来的正八面体畸变成四方双锥的形状。这使 $d_{(x^2-y^2)}$ 轨道的能量升高(见图 2-1-89)，d_{z^2} 轨道能量下降，但由于两个电子是排布在较低的 d_{z^2} 轨道，体系的总能量还是下降，当然也就使体系的稳定化能增加。将畸变的稳定化能考虑进去之后，在图 2-1-88 中 d^4 和 d^9 处有最大值就不难理解了，因为只有 d^4 和 d^9 才有 e_g 能级上出现单数的电子。

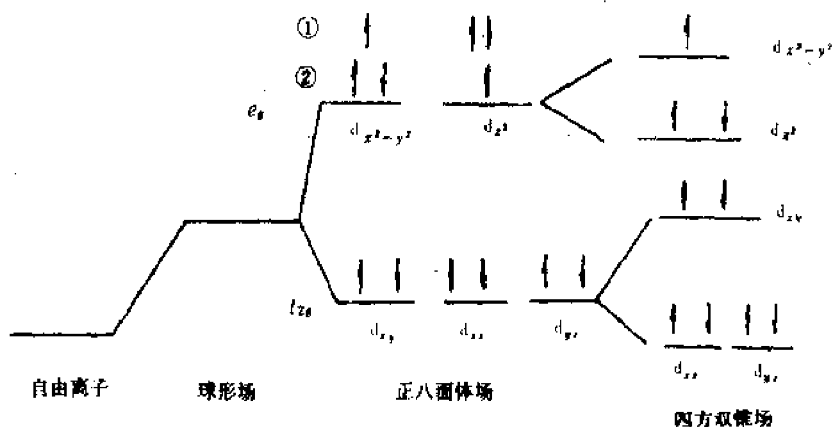


图 2-1-89 产生姜-泰勒效应后的进一步能级分裂示意图

在 e_g 轨道分裂的同时，三重简并的 t_{2g} 轨道也将分裂，显然 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道比 d_{xy} 稳定，因此分

裂后如图 2-1-89 中所示，d_{xy}能量升高，d_{xz}、d_{yz}能量降低，至使总能量降低。若是d_{z^2}轨道上的电子失去，将出现另一种畸变，这里不再重复。

在氧化物结构的八面体配位中易受较大的姜-泰勒畸变的过渡金属离子为d^4、d^{10}(高自旋态)及d^7(低自旋态)构型的离子，因此Cr^{2+}、Mn^{3+}、Cu^{2+}与Ni^{3+}离子在畸变环境中稳定。当然这并不排除其它离子也会出现姜-泰勒效应，例如二价铁(Fe^{2+})d^6，高自旋态就能出现。

姜-泰勒效应的理论证明属于群论和量子力学范畴，本课程不再讨论。姜-泰勒效应的意义，不仅仅在于解释某些过渡金属离子的光谱吸收带的性质，而且对于理解某些固体中的相变提供了重要的理论依据。例如，有一种半导体—金属的相转变，当温度达到相转变温度时发现晶格畸变，同时禁带宽度变为零，这种相变已有人利用姜-泰勒效应来解释其机理。

五、八面体择位能

Dunitz 和 Orgel 于 1957 年通过测定吸收光谱，确定了一些过渡金属离子在氧化物结构中四面体和八面体的晶体场稳定能，数据列于表 2-1-10。

表 2-1-10

3d 电子数	离　　子	八面体 CFSE(E_0) J·mol⁻¹	四面体 CFSE(E_t) J·mol⁻¹	八面体择位能 J·mol⁻¹
0	Ca^{2+}, Sc^{3+}, Ti^{4+}	0	0	0
1	Ti^{3+}	87.44	58.57	28.87
2	V^{3+}	160.25	106.69	53.56
3	Cr^{3+}	224.68	66.9	157.7
4	Cr^{2+}	100.5	29.3	71.1
4	Mn^{3+}	135.6	40.2	95.4
5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	0	0	0
6	Fe^{2+}	49.8	33.1	16.7
6	Co^{3+}	188.3	108.8	79.5
7	Co^{2+}	92.9	61.9	31
8	Ni^{2+}	122.2	36	86.2
9	Cu^{2+}	90.37	26.8	63.6
10	Zn^{2+}, Ga^{3+}, Ge^{4+}	0	0	0

表中可以看出在八面体晶体场中的 CFSE E_0，总是大于在四面体场中的 CFSE E_t，这说明一个过渡元素离子处于八面体中比处于四面体中来得稳定。而差值愈大说明该离子选择进入八面体的倾向性也愈大，所以我们把E_0和E_t之差称为八面体择位能。

在多元化合物一节，我们讨论过尖晶石和反尖晶结构，如 $Fe^{2+}Cr^{3+}O_4$ 和

$Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$。这一例子中可以看到同样是 Fe^{2+}，在尖晶石中是占据四面体位置，而在反尖晶石中占据了八面体位置。难道是离子半径发生了突变？显然不是。从这里说明过渡元素离子在尖晶石中的占位现象，已无法用传统的晶体化学原理来解释，若用晶体场理论可以得到很好的说明。

由于 Cr^{3+} 的八面体择位能比 Fe^{2+} 的大得多，因此在 $FeCr_2O_4$ 中 Cr^{3+} 优先占据了八面体配位位置，Fe^{2+} 则只好进入四面体中，但是 Fe^{2+} 的八面体择位能却比 Fe^{3+} 的大，所以在 $FeFe_2O_4$ 中 Fe^{2+} 优先占据八面体位置，Fe^{3+} 则进入四面体和剩下一半的八面体位置。因此，具有高的八面体择位能的 3 价正离子，在尖晶石中将占据八面体配位位置，生成尖晶石，而具有高八面体择位能的 2 价正离子将生成反尖晶石。

择位能的概念不仅是解释了尖晶石和反尖晶石的产生原因，而且在生产铁氧体时给我们为得到更多净磁矩而调整配方提供了依据。

参考文献

〔1〕W.L. 布拉格．矿物原子构造．北京：地质出版社，1957.

〔2〕周公度．无机结构化学．北京：科学出版社，1982.

〔3〕何福城．朱正和．结构化学．北京：人民教育出版社，1979.

〔4〕JAMESF. SHACKELFORD. Introduction to Materials Scicence For Engineers. New York：1985.

习　题

1. CN(配位数)＝4 时，试证明临界半径比 $R^+/R^-=0.225$.

2. 求 MgO 中(111)面的面排列密度(接触球体所占的面积分数)。

3. 氯化钠、立方硫化锌(ZnS)、金刚石都是二套立方面心格子，交迭在一起为什么空间群有差别，试分析这些差别引起的原因？

4. 在 AB 型化各物中为什么 NaCl 型结构最多？

5. 以绿宝石结构为例说明鲍林五规则？

6. 为什么离子晶体中出现极化配位数总是变小？

7. 金红石结构中 4_2 螺旋轴为什么不在晶胞中心而在四边的中心？

8. 指出在钛酸钡结构中有几套相同的布拉维结构迭套，是否符合鲍林第二规则？钛酸钡和金红石都有钛氧八面体，内电场均很强，为什么钛酸钡有铁电性而金红石没有铁电性？

9. 尖晶石和反尖晶石区别是什么？为什么在反尖晶石结构中许多过渡金属离子填充规律并不完全按离子半径比？

10. 在硅酸盐结构中，硅氧骨干是靠什么连结成整体结构的，以镁橄榄石和绿宝石为例说明之？

11. 绿宝石和透辉石中 Si：O 都是 1：3，为什么一个为环状结构，一个为链状结构？

12. 堇青石具有和绿宝石相同结构，膨胀系数小，可做电工陶瓷，试从结构特点解释膨胀系数小的原因？

13. β-石英中哪些方位有二次轴？指出具体位置？其压电性能为什么与方向有关？

14. 什么是晶体场理论？什么情况下要用此理论？

15. 什么是高自旋态和低自旋态？

16. 什么是晶体场稳定能？什么是姜-泰勒效应？研究姜-泰勒效应有何实际意义？

第二章　晶体缺陷

晶体缺陷是结构敏感性的物理根源。由于结构完整性有差异造成性质差异的现象称为结构敏感性。随着测量技术的提高，所有性能在不同程度上都存在着结构敏感性。另一方面，晶体中没有缺陷，扩散就几乎不可能，而固体间的反应，烧结、扩散相变等都涉及到原子的迁移、扩散，没有缺陷，上述过程就无法进行。对于缺陷的研究可以帮助我们寻找排除缺陷的方法，从而提高材料的质量和性能的稳定性，可以帮助我们理解高温过程的微观机制，也可以帮助我们更好地利用缺陷来为人类服务。

严格地说，造成晶体点阵结构的周期势场畸变的一切因素，都可称为是晶体不完整性或晶体缺陷。一般按照晶体缺陷在空间延伸的线度来进行分类：

(1)点缺陷：三维都是原子尺度，包括空位、填隙原子、溶质原子、色心等。

(2)线缺陷：位错。

(3)面缺陷：两维较大，一维为原子尺度。包括平移界面、孪晶界面和位错界面。

(4)体缺陷，三维均较大，如包裹物、空洞、沉淀相、裂纹等。

第一节　点缺陷

一、分类、记号和缺陷反应式

点缺陷可分为本征缺陷和非本征缺陷两大类。所谓本征缺陷就是温度在 0K 以上，一个纯净的和严格化学配比的晶体，在没有其它任何外来因素(如辐照、气氛等)的作用，仍然固有存在的缺陷。当对晶体加热时这种缺陷的浓度要增加，故又称为热缺陷。对于某一确定的晶体，在一定的温度和压力下，由于热力学平衡条件的要求，将有一个对应的热缺陷浓度。在一个不纯净和不严格化学配比的晶体中仍然存在着本征缺陷，只是除此外还有许多非本征缺陷。所谓非本征缺陷，就是并非晶体所固有的，而是由各种外来因素造成，其缺陷浓度并非温度的函数，而是取决于晶体本身的性质和形成缺陷时的工艺条件(如辐射剂量、气氛、杂质种类及量)。

固体材料中可能同时存在各种点缺陷，为了便于研究，就需要有一套适当的记号系统来表示这些点缺陷(包括本征和非本征的)。应用最广泛的是 Kroger-Vik 记号，这套记号的好处是在使用时可以避免涉及键型。当我们在晶体中增加或减少元素时，采用增加或减少电中性原子的作法。下面以二元化合物 MX 为例介绍各种符号。

(1)空位：当出现空位时，对于 M 和 X 位置分别用 V_M 和 V_X 记号表示。下标 M 表示缺了一个 M 原子，而对于像氯化钠那样的离子晶体中，这个记号的意思是缺了一个 Na^+ 离子以及一个电子，留下的是一个 Na 原子空位；同样 V_{Cl} 表示缺了一个 Cl^- 离子；同时增加一个电子，留下的是一个 Cl 原子空位。

(2)填隙原子：当原子 M 或 X 占有间隙位置时，以 M_i 和 X_i 表示。

(3)错位原子：当 M 原子被错放到 X 位置时用 M_X 表示。下标总是指晶格中某个特定的原子位置。

(4)溶质：L_M 和 S_X 表示一个溶质原子 L 在 M 位置上和 S 在 X 位置上。L_i 表示溶质 L 是在

间隙位置上。

(5)自由电子和电子空穴：某些电子可能不位于特定位置上，可用 e' 表示。不局限于特定位置的电子空穴用 $h^\cdot$ 表示。这在半导体中常见。

(6)缔合中心：一种或多种晶格缺陷可能互相缔合。这类缺陷用对缔合组分加括弧的办法来表示，例如在 AgBr 晶体中可以出现银离子的空位和银的填隙离子，若这两种缺陷缔合就形成$(Ag_i^\cdot V'_{Ag})$。

(7)带电缺陷：在离子晶体如 NaCl 中，当从正常格位上移去一个带正电的 Na^+ 离子，那么剩下的空位必伴随着一个带负电荷的额外电子，对此我们记作 e'，如果这个过剩电子局限于空位，就记作 V'_{Na}。同样，若移走一个带负电的 Cl^- 离子，实际就是移去一个氯原子和一个电子。剩下的空位必伴随着一个正的电子空穴，记为 $h^\cdot$。如果这个过剩的正电荷局限于空位，就记为 $V_{Cl}^\cdot$。

其它各种缺陷符号——V_M，V_X，M_i，M_X，(V_MV_X)——也可能带有相对于基质晶格的有效电荷。例如 $Zn_i^{\cdot\cdot}$ 就表示一个 Zn^{2+}离子在一个通常是未被占据的和没有有效电荷的间隙位置上。又如一个二价的 Ca^{2+}离子替代在钠位置上的一个 Na^+离子时，相当于添加了一个额外的正电荷，可表示为 $Ca_{Na}^\cdot$。这里应该注意的是上标"+"和"-"是用来表示实际的带电离子，而上标"·"和"′"则表示相对于基质晶格位置上的有效的正、负电荷。

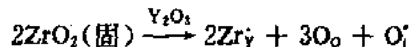
为了能把缺陷的形成原因、形成缺陷的类型用简便的方法明确地表达出来，可采用缺陷反应方程式。在写缺陷反应方程式时，应满足以下三个规则：

(1)位置关系：在化合物 M_aX_b 中 M 位置数和 X 的位置数总是保持 $a:b$。例如 TiO_2 中 Ti 的位置数和 X 的位置数总是保持 1∶2。但这并不影响 TiO_2 可以成为非化学计量化合物，因为位置的比例并不一定要和化学物质之间的比例一致。

(2)质量平衡：缺陷方程的二边必须保持质量平衡。

(3)电中性：晶体即使出现了各种缺陷也应保持电中性。这要求缺陷反应两边具有相同数目的有效电荷。

以 ZrO_2 掺入 Y_2O_3 形成缺陷为例进一步说明：



$$2ZrO_2(固) \xrightarrow{Y_2O_3} 2Zr_Y^\cdot + 3O_O + O_i''$$

此式说明 Zr^{4+}置换了 Y^{3+}，Zr 占据了 Y 的位置，由于价数不同产生了 1 个正的有效电荷，有一部分 O^{2+}进了间隙位置，产生了 2 个负的有效电荷，正常晶格的位置保持 2∶3，质量是平衡的，在等式二边都是 2 个 ZrO_2，等式二边有效电荷相等。说明此缺陷反应方程式符合上述三项条件。实际是否能按此方程进行，还需进一步实验验证。

二、本征缺陷

(1)热平衡态下单原子晶体中的点缺陷浓度

任何高于 0K 的晶体中的原子总是在其平衡位置上一刻不停地作微小的振动。由于每一个原子的热振动能量存在起伏，所以当某一原子一旦具有足够大的动能时，它就可能脱离正常的格点位置，跳到邻近的原子间隙中去，形成晶体中的点缺陷。在晶体中出现点缺陷时，一方面使晶体的内能增加，另一方面由于无序度增加而使晶体的熵也增加。根据自由能表达式 $F=U-TS$ 可以看出，点缺陷的出现为晶体自由能达到最小是有贡献的。在某一确定温度和压力下，使晶体自由能达到最小值平衡态时并不是一块理想晶体，而是具有一定浓度点缺陷的实际晶体。下面以空位为例讨论热平衡态下点缺陷浓度：

设有一个单原子晶体，具有肖特基缺陷，它包含 N 个原子和 n 个空位，因而有 $N+n$ 个正常格点位置，在常温常压下该晶体的自由能可写成：

$$F = F_0 + \Delta U - T\Delta S \tag{2-2-1}$$

式中 F_0——为理想晶体自由能；

ΔU——为 n 个空位引入后晶体内能变化；

ΔS——为 n 个空位引入后熵的变化。

若每一个空位形成能是 U_V（即从晶体内正常格点位置上取出一个原子放到晶体表面所需要的能量）则 $\Delta U = nU_V$。熵主要包括两项：振动熵和构型熵。振动熵的含意是在一定温度下有一个确定的热振动状态。出现空位就要改变周围原子的平衡位置，平衡位置的移动导致振动状态的无序引起振动熵的增加。设 S_f 为引入一个空位后周围原子振动状态改变引起的振动熵，则有 $\Delta S_{振} = nS_f$。构型熵，在熵的统计意义中已讨论过，可表示为：

$$\Delta S_{构} = k\ln\Omega = k\ln\frac{(N+n)!}{N!n!} \tag{2-2-2}$$

Ω 为 n 个空位在 $n+N$ 个格点位置上所有可能的排列方式。利用斯透林公式有：

$$\Delta S_{构} = -k\left(N\ln\frac{N}{N+n} + n\ln\frac{n}{N+n}\right) \tag{2-2-3}$$

于是(2-2-1)式可写成：

$$F = F_0 + n(U_V - TS_f) + kT\left[N\ln\frac{N}{N+n} + n\ln\frac{n}{N+n}\right] \tag{2-2-4}$$

显然，在确定的压力和温度下自由能是空位数 n 的函数。在满足关系 $\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right) = 0$ 时，F 具有最小值，而 F 为最小值时对应的空位浓度为热平衡态下的空位浓度。即：

$$C_V = \frac{n}{N+n} = e^{\frac{S_f}{k}} \cdot e^{-\frac{U_V}{kT}} = A \cdot e^{-\frac{U_V}{kT}} \tag{2-2-5}$$

此式说明，在任一温度下，晶体总存在着热平衡态的空位，其浓度随温度的升高而指数式地增加。在不少晶体中 A 约为 1 的数量级，故常常在计算时没加考虑。

(2)复合点缺陷及平衡浓度计算

前面的计算只考虑了单原子晶体中，仅有一类点缺陷的情况，实际上往往存在几种点缺陷，如形成空位时，当离开正常格位的原子没有运动到晶体表面，那么就同时有一个填隙原子出现。若晶体中点缺陷密度较高时，同类点缺陷也可以组成稳定的复合点缺陷。对于离子晶体来讲情况要更复杂，因为形成的空位和填隙离子都带电，相互作用更明显，复合点缺陷就更普遍。下面着重讨论离子晶体中的情况。

在离子晶体中如果引入点缺陷，造成过量的某种电荷，则热力学上不利而不能达到平衡，必须同时引入包含等量而反号电荷的点缺陷，使之得到完全的电荷补偿，保持晶体的电中性才能达到平衡。另一方面，在形成缺陷的开始阶段，形成能最低的点缺陷将优先产生，但同时也将在晶体中建立起一个阻止其继续产生的库仑场，而这库仑场却有利于带异号电荷点缺陷的产生，当晶体最终达到平衡时，晶体仍然保持电中性。例如，当首先出现负离子空位时，这个空位具有正的有效电荷，它所建立的库仑场要吸引周围负离子，也就是说阻止周围继续产生负离子空位，但却有利于正离子空位的产生。两种空位带有相反的有效电荷，即使不在一起，总多少有些束缚作用。所以在达到平衡时的离子晶体中，总是包含两种数量相等、具有相反有效电荷的点缺陷，这些点缺陷之间往往形成相互分开又处于松散的束缚状态下的点缺陷对。研究得最多

的两种缺陷对是肖特基缺陷和弗林克尔缺陷。由 1 个正离子空位和 1 个负离子空位构成的点缺陷对称作为肖特基缺陷；由 1 个离子空位和 1 个同类填隙离子构成的点缺陷对称作弗林克尔缺陷，见图 2-2-1。这两种缺陷对是在离子晶体中最基本的复合状态，还可以有其它各种复合状态。如在碱金属卤化物 AX 中掺入 2 价金属 M^{2+} 时，为了补偿 M^{2+} 的多余电荷，将在正离子亚点阵中产生 1 个正离子空位 V_A'。在较低温度下 M^{2+} 和 V_A' 往往形成最近邻组态，在较高温度下形成次近邻组态，直至完全分开。这就是所谓杂质——空位对。

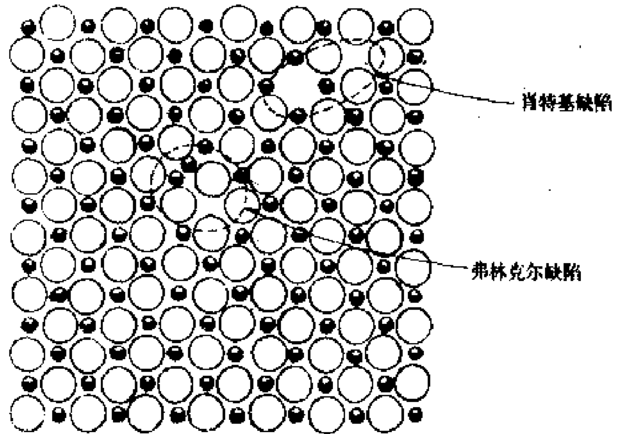
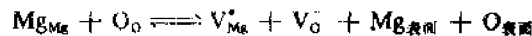


图 2-2-1　肖特基缺陷和弗林克尔缺陷

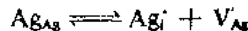
下面进一步讨论肖特基缺陷和弗林克尔缺陷的形成条件及其浓度计算。

当正负离子半径相差不大时（此时正离子极化率一般是较低），晶体中肖特基缺陷是主要的，如 NaCl，MgO 等。当两种离子半径相差悬殊时（此时正离子极化率一般较高），晶体中弗林克尔缺陷是主要的，如 AgBr，CaF_2 等。在形成肖特基缺陷时需要有一个晶格扰动区如晶界、位错或自由表面，这样形成一对空位后，多出的一对离子可以往晶界或表面去。对于肖特基缺陷以 MgO 为例可表示为：



$$Mg_{Mg} + O_O \rightleftharpoons V_{Mg}'' + V_O^{\cdot\cdot} + Mg_{表面} + O_{表面}$$

对弗林克尔缺陷以 AgBr 为例可表示为：



$$Ag_{Ag} \rightleftharpoons Ag_i^{\cdot} + V_{Ag}'$$

在晶体中若是以肖特基缺陷为主，则晶体体积比相应的理想晶体要增加，在离子导电时是二种离子做为载流子。而弗林克尔缺陷为主的晶体电导机构只是一种离子做为载流子。由于这些区别，我们可以利用导电机构的分析，再借助 X 射线分析，鉴别出缺陷类型。这有助于我们进一步研究材料产生物理效应的机制。

弗林克尔缺陷的浓度公式同样可用热力学方法导出。若忽略振动熵的因素，并考虑到有相同数量的空位（n_V）和填隙离子（n_i）一起出现，有：

$$C_F = \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E}{2kT}\right) \tag{2-2-6}$$

式中：N——晶体中离子对数；E——生成一个空位和一填隙离子所需要的能量；$n = n_i = n_V$。

对于类似 NaCl 型结构的离子晶体，肖特基缺陷的浓度可用：

$$C_s = \exp\left(-\frac{E_s}{2kT}\right) \tag{2-2-7}$$

式中：C_s——肖特基缺陷数与晶体中离子对数之比；E_s——一对正负离子空位形成能之和。

三、非本征缺陷

产生非本征缺陷的方法有多种，如引入杂质形成各种类型的固溶体，在这些固溶体中出现溶质离子、填隙离子、空位等点缺陷；单纯改变原化学配比形成非化学计量化合物产生各种点缺陷；通过辐照形成点缺陷；在金属材料中冷加工时，强迫范性形变过程中有大量位错运动产生点缺陷；利用淬火形成过饱和点缺陷等。这里主要讨论前三种情况。

(1)杂质的引入

外来组分(离子、原子或分子)分布在基质晶体晶格内,它的含量多少可以改变,类似溶质溶解在溶剂中一样,虽然晶格要产生畸变或出现其它点缺陷,但仍旧保持一个晶相,称固溶体。由于基质晶体的性质是各种各样,掺入物的性质也不尽相同,因此虽然都形成固溶体,但有多种类型,在讨论相图时常常按杂质原子在晶体中的溶解度来分类。即分为无限固溶体和有限固溶体二个类型。无限固溶体是指溶质和溶剂二种晶体可以按任意比例无限制地相互溶解。这种情况下形成的固溶体称为无限固溶体又称为连续固溶体或完全互溶固溶体。如果杂质原子在固溶体中的溶解度是有限的,存在一个溶解度极限,这种情况下形成的固溶体称为有限固溶体,也可称为不连续固溶体或部分互溶固溶体。形成无限固溶体还是有限固溶体取决于溶质和溶剂两种晶体中的离子(或原子)半径的大小、晶体结构的型式、键的性质以及电价的大小。例如 MgO 和 CoO 都属 NaCl 型结构,Mg^{2+}和 Co^{2+}价数相同,离子半径相差不大,它们就是可以形成无限固溶体,而 MgO 和 CaO,虽然结构类型和电价相同,但离子半径相差较大已达 2%~40%,它们只能形成有限固溶体。形成有限固溶体的相图和形成无限固溶体的相图在形式上是很容易区分的。

在讨论点缺陷时,就有必要把杂质进入基质晶格后的一些细节搞清楚,一般有以下几种情况:

①简单置换,即电价相同的离子之间进行等量置换,例如:



$$SrTiO_3 \xrightarrow{BaTiO_3} Sr_{Ba} + Ti_{Ti} + 3O_O$$

由简单置换形成的固溶体仅引起晶格畸变,产生的点缺陷就是一般的溶质离子。

②电荷补偿置换,例如:



$$2PbCo_{0.5}W_{0.5}O_3 \xrightarrow{BaTiO_3} 2Pb_{Ba} + Co_{Ti}'' + W_{Ti}^{\cdot\cdot} + 6O_O$$

式中 Co^{2+}比 Ti^{4+}低二价;而 W^{6+}比 Ti^{4+}高二价。当用 Co^{2+}和 W^{6+}置换 2 个 Ti^{4+}之后,电价数是平衡的,置换的离子个数也相同,因此称为电荷补偿置换,这种置换所形成的固溶体,其溶解极限要比单独用 Co^{2+}或 W^{6+}来置换大得多,是掺杂改性中常用的方法,产生的点缺陷是一般溶质或带电溶质。

③形成正离子空位的置换,例如:



$$Al_2O_3 \xrightarrow{MgO} 2Ag_{Mg}^{\cdot} + V_{Mg}'' + 3O_O$$

在 MgO 中添加 Al_2O_3 形成的固溶体中产生的点缺陷是带电溶质和正离子空位。

④形成负离子空位的置换,例如在 1600℃时



$$CaO \xrightarrow{ZrO_2} Ca_{Zr}'' + O_O + V_O^{\cdot\cdot}$$

在氧化锆中添加氧化钙形成的固溶体产生的点缺陷是带电溶质和负离子空位。

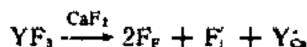
⑤出现正离子填隙的置换,例如在 1800℃,$x_{CaO}<10\%$的条件下有:



$$2CaO \xrightarrow{ZrO_2} Ca_i^{\cdot\cdot} + 2O_O + Ca_{Zr}''$$

产生的点缺陷是带电溶质和填隙正离子。

⑥出现负离子填隙的置换:



$$YF_3 \xrightarrow{CaF_2} 2F_F + F_i' + Y_{Ca}^{\cdot}$$

将 YF_3 加入到 CaF_2 中,得到的固溶体产生的点缺陷是带电溶质和填隙负离子。缺陷方程也可写成如下形式:



$$2YF_3 \xrightarrow{CaF_2} 2Y_{Ca}^{\cdot} + V_{Ca}'' + 6F_F$$

此式完全符合电荷平衡、质量平衡和位置关系。究竟哪个符合实际情况要根据实验确定，方法如下：

(i)根据X射线分析得到晶格常数，计算出晶胞体积 V。

(ii)根据缺陷模型算出含有一定杂质的固溶体之晶胞质量：$W=\sum_{i=1}^{n} W_i$

式中 n 表示晶胞中共有 n 种原子。每种原子在晶胞中所具有的质量是：

$$W_i = \frac{(\text{晶胞中 } i \text{ 原子的位置数})(i\text{ 原子实际占据分数})(i\text{ 克原子量})}{\text{阿伏加德罗常数}}$$

(iii)算出理论密度：$d_t=\dfrac{W}{V}$

(iv)将不同杂质含量的理论密度与实际测出的密度比较，若符合就证实该模型是正确的。

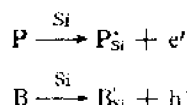
YF_3 加到 CaF_2 形成的固溶体中的缺陷模型，经过计算和实验证明是第一种模型，即形成负离子填隙。结果如图 2-2-2 所示。

⑦原子填隙：

原子半径较小的C进入铁的晶格，形成填隙原子。钢中的马氏体就是一例。

⑧半导体掺杂：

往单晶硅片上掺磷或掺硼形成 n 型或 p 型半导体，其缺陷反应方程式如下：



$$P \xrightarrow{Si} P_{Si}^{\cdot} + e'$$

$$B \xrightarrow{Si} B_{Si}' + h^{\cdot}$$

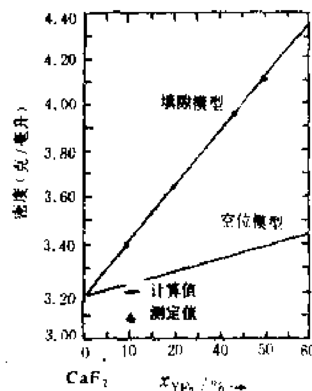


图 2-2-2　CaF_2 中添加 YF_3

(2)非化学计量化合物

①基本概念

在普通化学中所介绍的化合物其化学式或分子式符合倍比定律和定比定律。也就是说，构成化合物的各个组成，其含量相互间是成比例的，而且是固定的。但 $Fe_{1-x}O$，TiO_{2-x}等化合物就不符合上述定律，这类偏离化学式的化合物称为非化学计量化合物。

严格地说，所有晶体都或多或少偏离理想的化学计量。但有较大偏差的非化学计量化合物却并不是很多，例如具有稳定价态的阳离子形成的化合物中要产生明显的非化学计量是困难的。在具有比较容易变价的阳离子形成的化合物中则比较容易出现明显的非化学计量，比如含有过渡金属和稀土金属化合物。

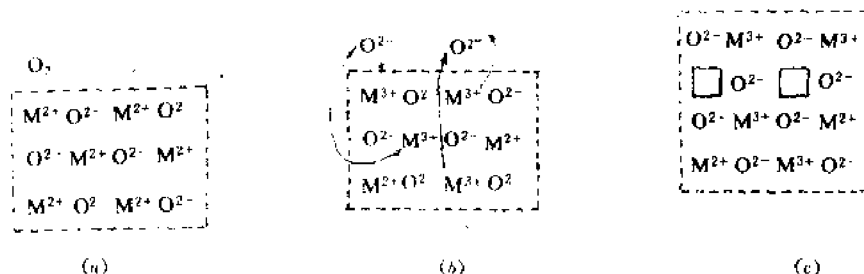


图 2-2-3

从非化学计量形成点缺陷的微观过程就可以理解为什么需要阳离子变价。图 2-2-3 中表

示了非化学计量化合物形成时空位产生的过程。

将一个具有离子结构的金属氧化物晶体放在具有较高氧分压的气氛中，首先氧分子被吸附到晶体表面，然后每个氧原子得到两个电子离解成二个氧离子。这四个电子是从四个阳离子由 2 价转变为 3 价时释放的。经过离子迁移最后得到如图 2-2-3(*c*)所示的情况，即在晶格内出现了二个空位和四个 3 价阳离子。如果只是进入氧离子而没有阳离子变价，那么随着化学计量的偏离，晶体中未补偿的电荷愈来愈多从而变得不稳定。

非化学计量化合物可以看成是同一种金属但价态不同的二种化合物所构成的固溶体，如 $Fe_{1-x}O$ 可以看成是 FeO-Fe_2O_3 的固溶体。这类固溶体与杂质引入所形成的固溶体相比有一系列独特的地方，诸如，对热处理时的气氛尤为敏感。形成的点缺陷往往是空位，填隙离子和电子、空穴的复合。它们之间的束缚并不是很紧，容易激发，因此往往并不局域在某一原子附近。这就使材料产生了半导体的性质，或使材料出现一系列色心，因此发展成独立的一类。

非化学计量化合物的研究对激光材料和半导体材料的发展都起到了推动作用。

②四种类型

(i)由于阴离子空位的出现而引起阳离子的过剩结构如图 2-2-4 所示。金红石瓷(TiO_2)在还原气氛中烧成时经常出现此种情况。这可以成为 *n* 型半导体。

(ii)由阳离子进入填隙位置而出现了阳离子过剩的结构如图 2-2-5 所示。例如 $Zn_{1+x}O$ 和 $Cd_{1+x}O$ 就属于这一类型。它们可成为 *n* 型半导体。

(iii)由于阴离子进入间隙位置，出现阴离子的过剩结构如图 2-2-6 所示。UO_{2+x}就是属于这种类型。这种化合物属于 *p* 型半导体($\frac{1}{2}O_2 \rightarrow O_i'' + 2h^{\cdot}$)

(iv)由于阳离子子空位而引起负离子过剩的结构如图 2-2-7 所示。例如可成为 *p* 型半导体的化合物 $Fe_{1-x}O$ 就属于此类型。

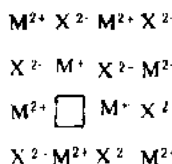


图 2-2-4

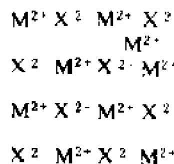


图 2-2-5

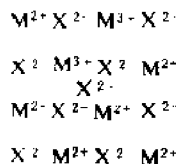


图 2-2-6

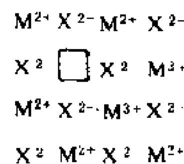
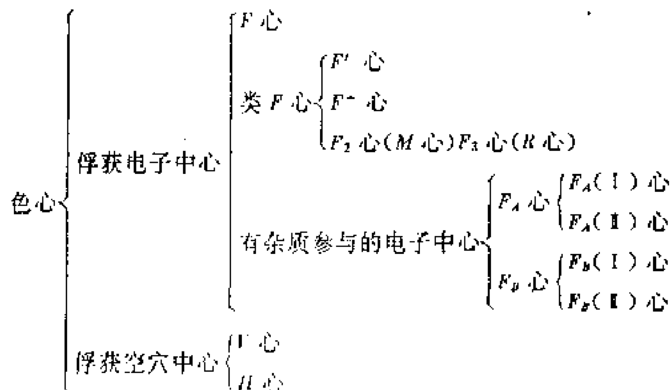


图 2-2-7

③色心

色心是一类重要的点缺陷，对它的研究已进行了半个世纪，目前仍方兴未艾。其绝大部分的形成与非化学计量有关，主要有以下几种。



(i)缺陷与能带及色心的概念

根据能带论，一个理想完整的离子晶体，在温度为 0K 时可以用一系列完全填满了的能带即满带和完全空着的能带即导带来描述它们的电子能量分布。在最高的满带，即价带与导带之间存在着一个较宽的禁带(例如 NaCl 的禁带宽度为 7eV)。要借助于外界很大的能量才会有电子从价带激发到导带中去，从而引起电子电导。当晶体处于一定温度下，价带中的电子可由热激发而获得能量。但由于热运动的平均能量只是 0.1eV 的数量级，所以单纯的热激发只能造成极少量的自由电子。在光照的条件下一般只在用紫外波段的光照后才能具有足够的能量激发到导带中去。这种电子的跃迁引起晶体在紫外区的本征吸收，但在整个可见光范围内是无吸收的，所以纯的离子晶体通常是无色透明的。

在实际晶体中，由于各种点缺陷的存在，它们附近的电子能级将会改变，在禁带中出现特征的缺陷能级。以 NaCl 晶体为例，若在晶体中出现了一个正离子空位，它具有一个负的有效电荷。空位附近 Cl^- 离子外层电子的束缚将比正常 Cl^- 离子的要弱，变得易于激发，也就是说，这些 Cl^- 离子的外层电子并不处于正常的价带之中，而是处于价带以上、禁带以内的一个能级上(见图 2-2-8*A*)。这就是与正离子相关并局限于其附近的缺陷能级。显然它是一个被占据了的电子能级，在图 2-2-8 中以实心圆表示它已为电子所占有。若在晶体中出现具有正有效电荷的负离子空位将在导带以下构成另一类缺陷能级(见图 2-2-8*B*)，并以空圆球表示它是一个空着的电子能级未被电子占据。*A* 能级电子跃迁到导带或价带中的电子跃迁到 *B* 能级上所需能量只稍小于本征吸收带，因此这类单一点缺陷相关的吸收过程只影响紫外区的本征吸收，并不能使晶体产生颜色。

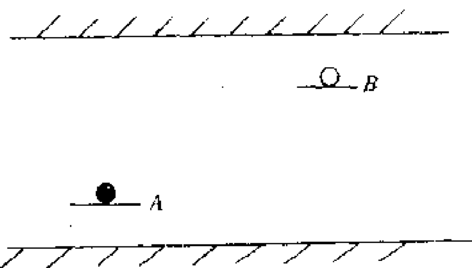


图 2-2-8　缺陷能级

如果在晶体中引入了电子或空穴，那么将分别被带有正或负有效电荷的点缺陷所俘获，形成多种俘获电子中心和俘获空穴中心。如图 2-2-8 中 *B* 原是空着的电子能级，若俘获了一个电子，显然这个电子跃迁到导带所需的能量就比本征吸收带小得多，因此俘获电子中心和俘获空穴中心的存在使晶体中出现了相应的吸收带。其中一部分中心的吸收带位于可见光范围内，使晶体呈现不同的颜色，称之为色心。部分中心的吸收带仍位于可见光范围之外，虽然并不能使晶体显色，但都是吸收光的基因，也统称为色心。

(ii)*F* 心

$F_心$是一种最简单的色心，在碱金属卤化物晶体中，由一个孤立的负离子空位俘获一个电子所构成俘获电子中心就是 *F* 心。如将 KCl 晶体放在碱金属蒸气中加热，过量碱金属原子占据正常格位，同时产生等量的负离子空位，这使 KCl 已偏离了正常的化学计量。碱金属原子离化所产生的自由电子通过导带能级而被负离子空位俘获形成 *F* 心。

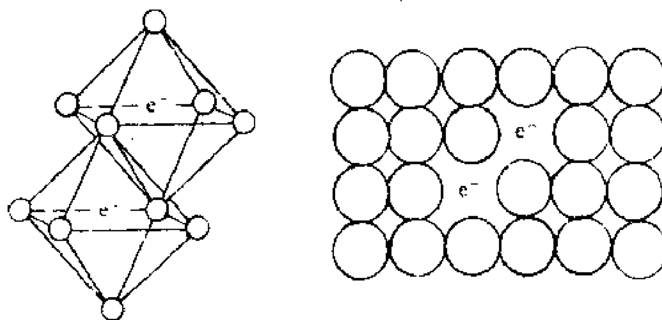


图 2-2-9　F_2 心

(iii)类 *F* 心

F' 心：在碱金属卤化物晶体中，一个负离子空位俘获两个电子构成的电子中心称为 F' 心（注意在氧化物晶体中如 MgO・TiO_2 等氧空位捕获两个电子构成的是 F 心）。

F^+ 心：在碱金属卤化物晶体中就是一个孤立的负离子。

F_2 心、F_3 心……是两个以上的 F 心紧靠在一起而构成的电子中心，又称为 M 心、R 心等，见图 2-2-9。

(Vi)有杂质参与的电子中心

当 F 心近邻的六个碱金属离子中的一个被一碱金属杂质离子所取代时，就形成一个 F_A 心，若有二个被碱金属杂质离子所取代时就形成一个 F_B 心。

F_A 心又可以 F_A(Ⅰ)心和 F_A(Ⅱ)心两种状态存在。二者在组态上的差别如图 2-2-10 上部所示。F_A(Ⅱ)心是 F_A 心的稳定激发态。是 F_A(Ⅰ)心处于激发态后进行无辐射晶格弛豫，即空位近邻的一个卤素离子占据空位与杂质离子近邻的间隙位置。空位一分为二呈哑铃状，电子也同时占据该填隙离子两翼的势阱。

(V)色心激光器

色心激光器的原理是在 1975 年由 Mollenauer 等人提出的。一个激光器的激光发射，首先必须在发射能级间获得粒子数反转才能实现。从图 2-2-10 看到单纯的 F 心，p 电子能级 p_x、p_y、p_z 是简并的，当 Li^+ 出现在 F 心的 z 轴方向，导致 p_x、p_y 和 p_z 具有不同能级，这使光吸收可在较宽的频带中实现。激发后，经过一定的晶格弛豫变成较稳定的 F_A(Ⅱ)激发态，由于较稳定在 A_2 能级可以获得足够的粒子反转，因而实现 A_2 到 A_1 间的激光发射。再从 A_1 经过无辐射弛豫回到 F_A(Ⅰ)的基态。这样的就实现了发射激光的光泵浦循环。F_B 心中也有类似情形，不再重复。

(3)辐照缺陷

核能利用、空间技术以及固体激光器的发展使材料的辐照效应引起人们的关注。辐照可以使材料产生各种缺陷，如色心、位错环等。辐照在金属与非金属材料中的效应是明显不同，在金属晶体中，只有可将原子由其正常位置上打出来的粒子才能产生点缺陷，只激发电子的辐照不能产生点缺陷。而在非金属晶体中，由于电子激发态可以局域化且能保持相当长的时间，因而电离辐照就能使晶体严重损伤，产生大量点缺陷。例如，在 X 射线辐照的 NaCl 晶体中，Cl^- 离子可以多次电离，损失两个电子，变为一个正电荷的反常离子 Cl^+，而这种反常离子在其近邻离子的静电排斥作用下跑离原占格点，形成一个空位和一个填隙离子。这就是离位辐照的一种。离位辐照的基本效应是使晶内原子脱离原占格点跑到间隙位置上，形成弗林克尔对。通常电子辐照只能产生一对弗林克尔缺陷(图 2-2-11(a))，而高能粒子则还可能产生一系列次生离位原子(图 2-2-11(b))。有些辐照粒子(如 α 粒子)的能量在产生了弗林克尔对以后，还有剩余的动能，这能量不是以继续产生点缺陷，但其能量可以分配给附近的一群原子，使其所通过的路径上的许多原子振动能量获得瞬时的增加，温度迅速升高，产生一个局部热点(如图 2-2-11(c)所示)。

高能粒子的辐照往往使离位原子所获得的能量足够大，它和晶体内其它原子相撞可继续产生离位原子(即次生离位原子)，这一过程称作串级过程。一个高能粒子辐照进入试样后，由于不断撞击原子而逐渐损失其能量，其平均自由程也逐渐变小，最后，当次生离位原子的间距达到一个原子间距量级时，将在一个较大范围内产生一大群无序状态的原子，这就是所谓离位峰(见图 2-2-11(b))。这种无序区在辐照完成后的冷却过程中，其中的原子完全重新排列，每个原子或占据新的点阵位置，或在此区域内产生弗林克尔对、位错环。

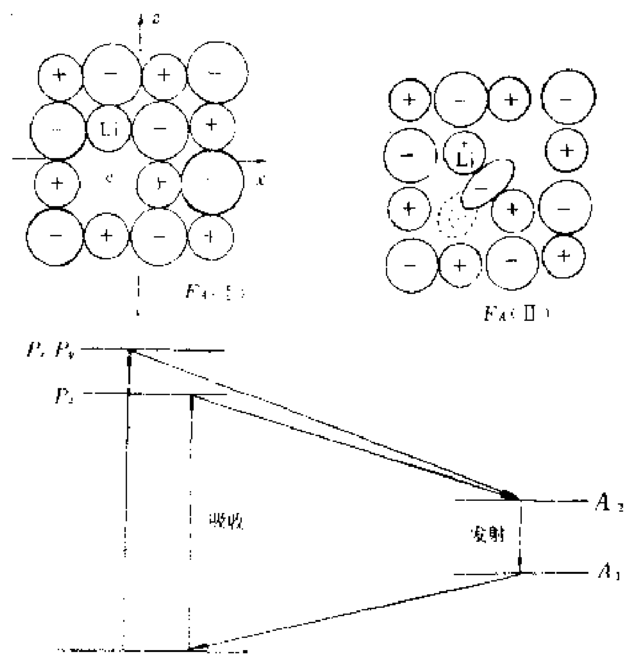


图 2-2-10

KCl 晶体中的 F_A(I)和 F_A(II)心。在负离子空位六个 K^+ 离子中在 z 轴方向上有一个 Li^+，下部为光泵浦循环示意图。

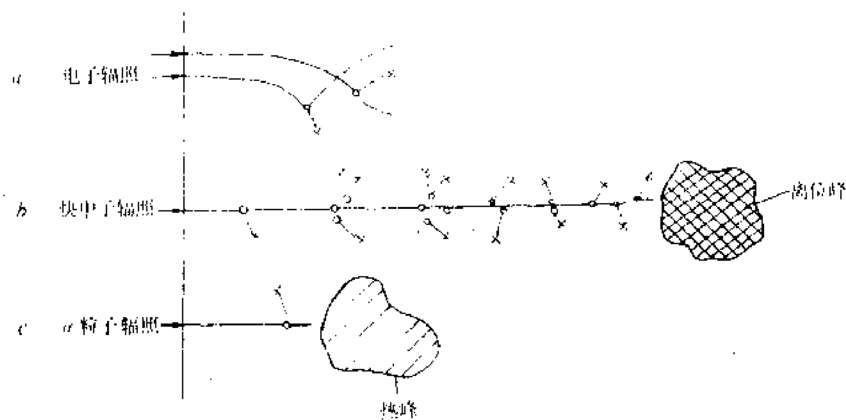


图 2-2-11

对于离子晶体的辐照所引起的缺陷归纳起来主要有三种，第一是产生电子缺陷，它们使晶内杂质离子变价(如激光束穿过掺铁 $LiNO_3$ 单晶使晶体中的 Fe^{2+} 变至 Fe^{3+})，使中心点缺陷变为各种色心；第二种是产生空位，填隙原子以及由它所组成的各种点缺陷群；第三种则是产生位错环和空洞。

第二节　线缺陷——位错

位错模型最开始是为了解释材料的强度性质而提出。经过近半个世纪的理论研究和实验观察，人们认识到位错存在不仅影响晶体的强度性质，而且对晶体生长，表面吸附、催化、扩散、脱溶沉淀，晶体的电学、光学性质等均有密切关系。

一、晶体的范性形变与位错模型的提出

(1)晶体的范性形变

当应力超过弹性限度而使晶体材料发生范性形变时，可以在表面上观察到滑移带的条纹(见图 2-2-12(*a*))，这些滑移带的出现实际上反映了沿一定的晶面，两边的晶体发生了相对“滑移”(见图 2-2-12(*b*))。滑移面一般是高密度的原子面，而滑移方向是在滑移平面内，并且是沿着原子间距最小的方向。所以在六方紧密堆积的晶体中，滑移常常发生在(0001)面，典型的滑移方向是$(\bar{1}2\bar{1}0)$。在立方面心金属中是{111}平面为滑移面，(110)方向是滑移方向。

一个滑移平面和在这个平面上的一个滑移方向组成了一个滑移系统。显然滑移系统多的晶体材料，不管从哪个方向受力均能发生滑移和产生范性变形。金属晶体如铜、银、金延展性好的原因除了具有金属键特征外还与具有立方面心结构有 12 个滑移系统有关。

在离子晶体中情况往往比较复杂，因为在滑移过程若同号离子相遇就会产生极大斥力阻碍滑移运动。因此滑移方向就有选择性，滑移系统要比相应结构的金属晶体少的多。这也是大多数无机非金属材料不易发生范性变形而呈脆性的原因之一。

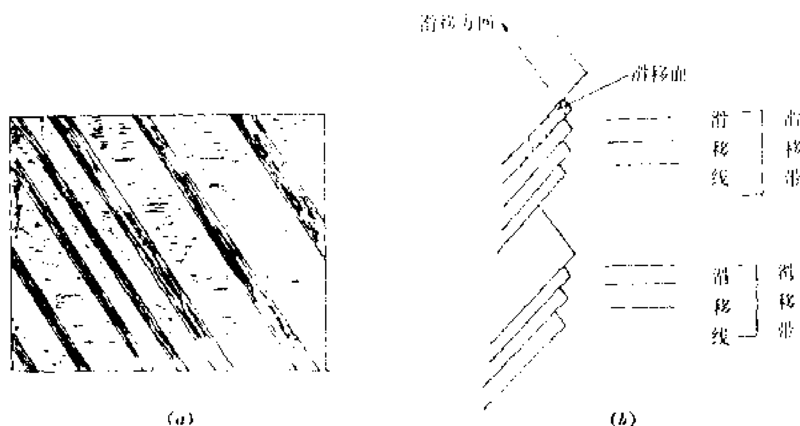


图 2-2-12

利用滑移来解释范性变形在一定程度上反映了实际情况，但是当进行定量解释时则遇到严重困难。按原子面与原子面之间刚性错开的模型计算出来的理论强度比晶体的实际强度要大 100 倍到 1000 倍。经过大量研究，人们认识到滑移过程并非是原子面之间整体的发生相对位移，而是一部分先发生位移，然后推动晶体中另一部分滑移，循序渐进(见图 2-2-13)。位错就是在滑移面上已经滑移及尚未滑移部分的分界线。这样，晶体的滑移可以看作是位错运动的结果。当位错从一端运动到另一端之后，整个晶体错动了一个原子位置，位错滑出晶体时，晶体恢复完整，但却留下了永久形变。由于位错附近有严重原子错排，以及弹性畸变引起的长程应力场，因此在位错附近的原子平均能量比其理想晶格位置上的要高，比较容易运动。另一方面又由于运动是逐步进行的，所以，实际剪切应力比理论值要低得多。

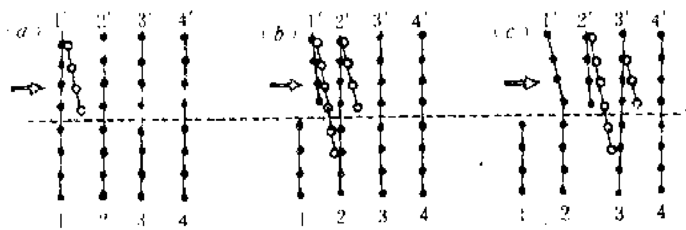


图 2-2-13 晶体在塑性变形时，原子的局部位移

(2)两种基本的位错模型

①刃型位错：图 2-2-14 中 *ABEF* 是滑移面。在滑移面上部，*EFGH* 面左边的部分已滑移了一

个原子间距，而它的右边尚未动，这必然造成在 $EFGH$ 处多挤进了一层原子。从图中最前面一层可以看出，在 E 四周的原子基本上仍然保持了晶格排列。而 E 处，由于上下两层原子数不同，局部地完全丧失了晶格排列。从整块晶体看在 EF 的最邻近都存在这种晶格缺陷。所以把在滑移面上已经滑移及尚未滑移部分的分界线（即 EF）称为位错，显然它是一种线状缺陷。从晶格排列情况看就好像在滑移面上部插进了一片原子，位错的位置正好是插入的一片原子的刃上，故将这种类型的位错称为刃型位错。半原子面在上部的为正刃位错，用符号⊥表示，半原子面在下部的为负刃位错用 T 表示。不管是正或是负，只要是刃位错必有位错方向和滑移方向垂直，这是区别于螺位错的重要标志。

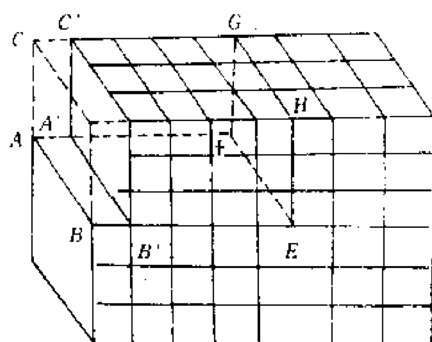


图 2-2-14　刃位错

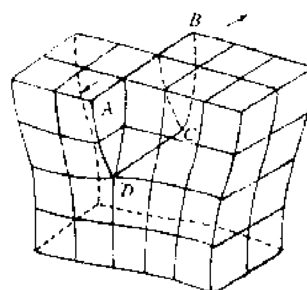


图 2-2-15　螺位错

②螺位错：设想把晶体沿 $ABCD$ 切开，并使两边的晶体上下相对滑移一个原子间距，然后粘合起来就得到如图 2-2-15 中的情况。可以看到滑移区边界 DC（即螺位错）是和滑移方向平行的，这就是螺位错的特点。从螺位错的原子排列图（见图 2-2-16）看，只有 DC 附近有一个狭窄的过渡区域其中两层原子是没有对准，相互脱节的，在这个线状管道区域原子丧失了晶格排列。如果在垂直位错线的原子平面上环绕螺位错一周，就会从一个晶面转到下一个晶面，也就是说，原子是形成了以螺位错为轴的螺旋面，螺位错的名称正是从这个特征而来。

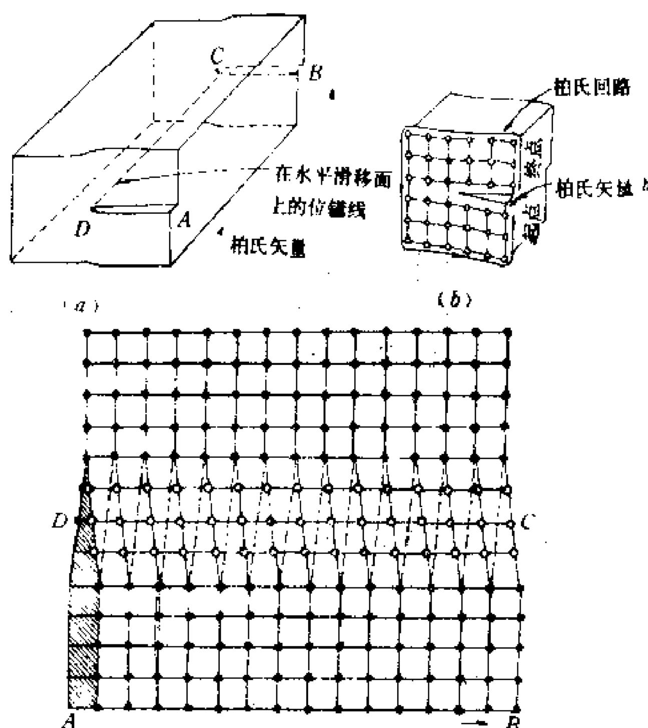


图 2-2-16

不管是刃位错或是螺位错，由于原子错排集中在位错线附近，都是线缺陷。但这并非几何意义上的线，严格地说是有一定宽度的管道。

二、柏格斯矢量

柏格斯矢量是代表位错最基本特性的物理量，位错特征的这一最重要表征是由柏格斯于 1939 年提出的。

柏格斯矢量是用柏格斯回路的方法来确定的。柏氏回路法有两种常用惯例，即 Frank 惯例和 Burgers 惯例。为了能使所求得的柏格斯矢量严格地和晶格周期相等，通常采用 Frank 惯例。按照该惯例，应当首先在实际晶体中，从位错附近某一原子 M 出发，以一个实际晶体中基本平移矢量 a_i 为一步围绕位错转一圈形成一个闭合回路（这就是柏格斯回路），如图 2-2-17 中 $MNOPQ$。由于 M 和 Q 正好重合，所以有 $\sum \vec{a}_i = 0$。然后以同样的回路放在理想晶体上，虽然 M 和 Q 将不能重合（见图 2-2-17(b)），图中 Q 到 M 的矢量——即自回路终点引向起点的矢量就是柏氏矢量 $\vec{b}$，用式子表示就是 $\sum \vec{a}_i + \vec{b} = 0$。图 2-2-18 表示了在螺位错中确定柏氏矢量的方法。显然，柏氏矢量的大小和所作回路大小是无关的。但回路的方向不同，柏氏矢量的方向也跟着变。为了避免混乱，通常规定位错线方向由纸面指向纸背，作回路时，回路方向和位错方向组成右手螺旋关系。

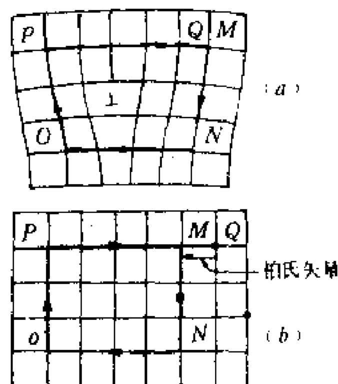


图 2-2-17

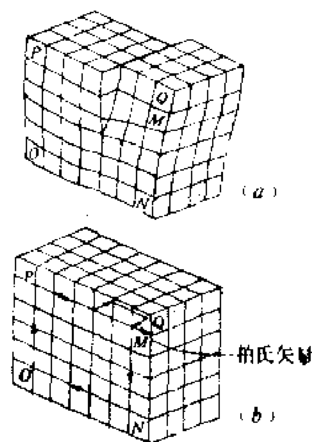


图 2-2-18

从上讨论可以看出，一个刃位错的柏氏矢量是垂直于位错线；一个螺位错的柏氏矢量是平行于位错线。当具有混合型位错时，柏氏矢量 $\vec{b}$ 和位错线就有一定的角度，但仍可分解为一个垂直位错线和一个平行位错线的柏氏矢量。它们之间的关系是 $\vec{b} = \vec{b}_1 + \vec{b}_2$。混合位错原子组态如图 2-2-19。

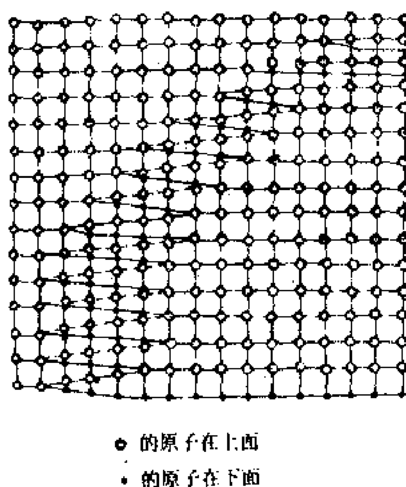


图 2-2-19　混合位错的原子组态

对于一个位错，沿其长度各处，具有相同的柏氏矢量，与位错所在位置无关。是不是混合位错，并不取决于位错线的形状，而是取决于位错线和柏氏矢量的角度。例如滑移位错环和棱柱位错环都是环形，但前者是混合位错而后者却是一个刃型位错。滑移位错环是这样形成的，当晶体表面受一集中应力作用，如表面印痕时将会像图 2-2-20(a)所示在滑移面内通过滑移形成一些位错半环，半环的两端点出露在晶体表面。若类似的集中应力存在于晶体内部如图 2-2-20(b)所示，在滑移面内形成一闭合的位错环，这一类位错环称为滑移位错环。在这种位错环上，U、V 两处属纯刃型位错，因为位错线和柏氏矢量垂直，而 W、X 两处是纯螺位错，其余部分是混合型位错。

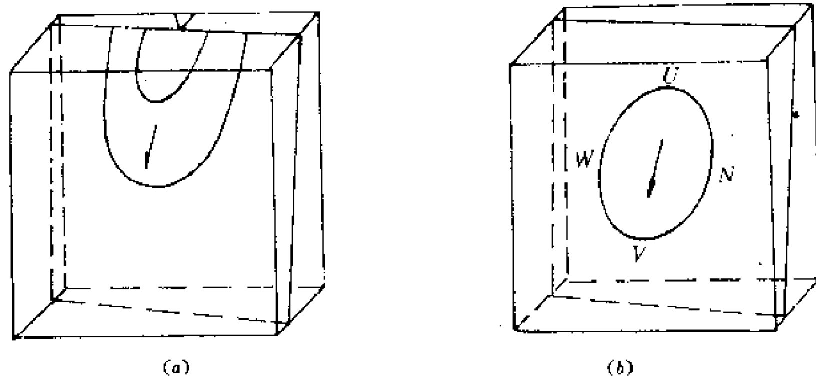


图 2-2-20

由空位盘崩塌形成的位错环(如图 2-2-21 所示),则由于在位错线各处皆与柏氏矢量垂直,所以是一个刃型位错环。尽管这两种环性质有区别,但在同一环中柏氏矢量是相同的。

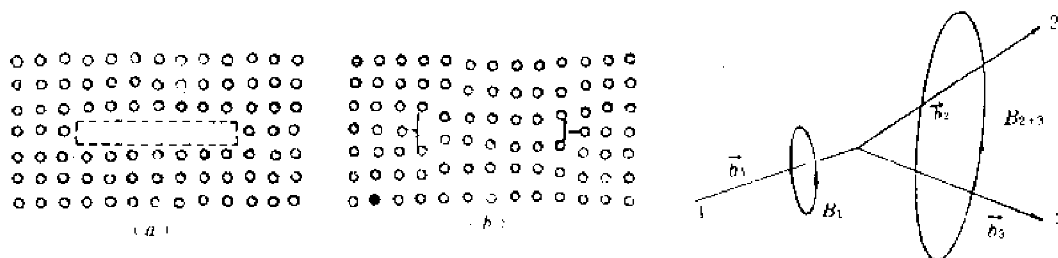


图 2-2-21　　图 2-2-22

若一位错线 1,其柏氏矢量为 $\vec{b}_1$,分叉为二股(或二股以上)位错线 2,3,柏氏矢量分别为 $\vec{b}_2$、$\vec{b}_3$,则 $\vec{b}_2+\vec{b}_3=\vec{b}_1$。这可以证明如下:如图 2-2-22 所示,作一包括位错 2 和 3 在内的大回路 B_{2+3},其柏氏矢量为$\vec{b'}=\vec{b}_2+\vec{b}_3$。将大回路移动并缩小至 B_1,其柏氏矢量为 $\vec{b}_1$。由于位错的柏氏矢量和所作柏氏回路大小无关,应该有 $\vec{b'}=\vec{b}_1$,即 $\vec{b}_1=\vec{b}_2+\vec{b}_3$。如果所有位错线方向都指向结点,即位错线 2 和 3 反方向,这时它们的柏氏矢量也要改变符号成为:

$$\vec{b}_1=-\vec{b}_2-\vec{b}_3 \quad 或 \quad \sum_i \vec{b}_i=0$$

有了这个结论,我们可以对"同一位错,沿其长度各处,具有相同的柏氏矢量,与位错所在位置无关"作一简单证明:如图 2-2-23 所示,设位错环 $PQRS$ 有两个不同的矢量,PQR 线为 $\vec{b}_1$;PSR 线为 $\vec{b}_2$。则 PQR,PSR 两区域间必还有一位错线将它们区分开,如图中 PR 线。在结点 P 有:

$$\vec{b}_3=\vec{b}_1-\vec{b}_2$$

事实上,PR 线并不存在,即 $\vec{b}_3=0$,故有 $\vec{b}_1=\vec{b}_2$。

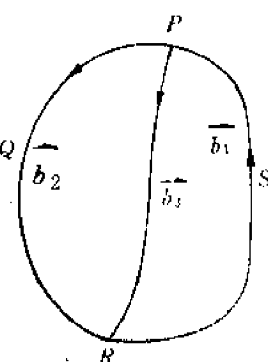


图 2-2-23

三、位错线的能量与线张力

(1)位错线的能量

前面我们把位错看作是一种线缺陷,认为仅仅是位错线附近有原子错排,而远离位错线处晶体恢复正常排列。但事实上,除了位错附近的严重原子错排外,还存在长程的弹性畸变,这种弹性畸变必然在位错周围存在一个应力场以及由此而产生的弹性畸变能。应力场的研究通常是按连续介质模型来处理的。所谓连续介质模型,就是忽略晶体中的点阵结构原子的不连续性,同时把位错中心区几个原子间距内由于严重原子错排而使弹性

理论失效的部分排除。这种模型虽和晶体中的位错并不完全相符，但已得出了比较切合实际的结果。下面以纯螺位错为例讨论位错弹性应力场的计算。设想有一个中间挖空的单位长度的圆柱体，沿 z 轴方向剖开，施加切应力使柱体沿 z 轴产生相对位移 $\vec{b}$（相当于螺位错的柏氏矢量），然后再把剖面胶合起来（如图 2-2-24 所示）。经过这样变形以后，在距离柱心 r 处的切应变为：

$$\varepsilon_{\phi z}=\frac{b}{2\pi r}$$

式中下标 ϕ 表示垂直于切变平面的方向，z 表示切变平行方向。在弹性范围内按虎克定律，其切变应力

$$\tau_{\phi z}=G\cdot\varepsilon_{\phi z}=\frac{Gb}{2\pi r}$$

式中 G 为切变弹性模量。单位体积的弹性应变能 E_V 为：

$$E_V=\frac{1}{2}\varepsilon_{\phi z}\cdot\tau_{\phi z}=\frac{1}{2}\frac{Gb}{2\pi r}=\frac{b}{2\pi r}=\frac{Gb^2}{8\pi^2r^2}$$

在半径为 r 处，取厚度为 $\mathrm{d}r$ 的薄壁圆筒体，所具有的单位长度弹性应变能 E_l 为：

$$E_l=2\pi r\cdot\mathrm{d}r\cdot\frac{1}{2}\varepsilon_{\phi z}\tau_{\phi z}$$

故整个空心圆柱体，单位长度的位错弹性应变能 E 为：

$$E=\int_{r_0}^{R}E_l=\int_{r_0}^{R}\frac{Gb^2}{8\pi^2r^2}\cdot 2\pi r\mathrm{d}r$$

$$=\frac{Gb^2}{4\pi}\int_{r_0}^{R}\frac{\mathrm{d}r}{r}=\frac{Gb^2}{4\pi}\ln\frac{R}{r_0} \qquad (2\text{-}2\text{-}8)$$

式中：R——圆柱体半径；

r_0——位错核心区的半径。

刃位错的情况稍复杂一些，推导从略，结果于下：

$$E=\frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)}\ln\frac{R}{r_0} \qquad (2\text{-}2\text{-}9)$$

式中：ν——泊松比。

不论哪种类型，弹性畸变能的公式可写成如下形式：

$$E=\alpha Gb^2 \qquad (2\text{-}2\text{-}10)$$

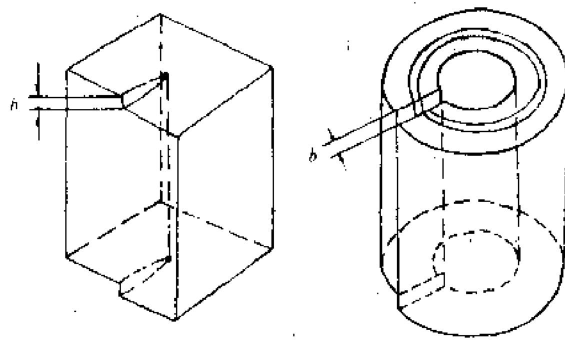


图 2-2-24

式中 $\alpha\approx0.5\sim1.0$。这说明单位长度位错线的能量是与柏格斯矢量平方成正比，b 愈小能量愈低，位错则愈稳定。因而晶体中位错的柏格斯矢量应尽量地小，常为晶体中最短或次短点阵的平移矢量。如简单立方晶体中为(100)，面心立方中为$\frac{1}{2}$(110)等。

(2)位错的线张力

位错的总能量正比于位错线的长度，因而位错将尽可能地缩短其长度以减小弹性畸变能，使之处于较稳定状态。因此环状位错将倾向于缩小其所包围面积而最后消失，其它形状的位错将尽可能地变成一条直线。这种倾向和液体有尽可能缩小其表面积的倾向十分相似，在液体中是由于表面张力的存在，类似地沿位错线应有线张力存在。线张力的数值就和单位长度位错线

的能量相等。

由于线张力的存在，在晶体生长过程中位错的延伸将自发地垂直界面进行，所以有些晶体生长过程中，为了排除位错采取凸界面生长来达到目的，见图 2-2-25。

(3)位错蚀坑

由于位错附近有较高的形变能，如果存在适当的侵蚀剂和侵蚀条件，则靠近晶体表面的这部分能量较高的区域就被优先侵蚀而形成蚀坑。对位错蚀坑在显微镜下进行观察，可以得到关于晶体中位错数量和位错行为的许多资料。这对于提高晶体质量以及位错如何影响晶体性质的研究是很有用的。图 2-2-26 即为位错蚀坑显微放大后的照片。

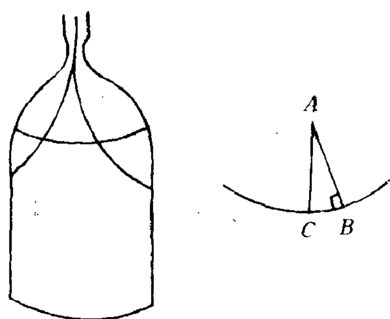


图 2-2-25

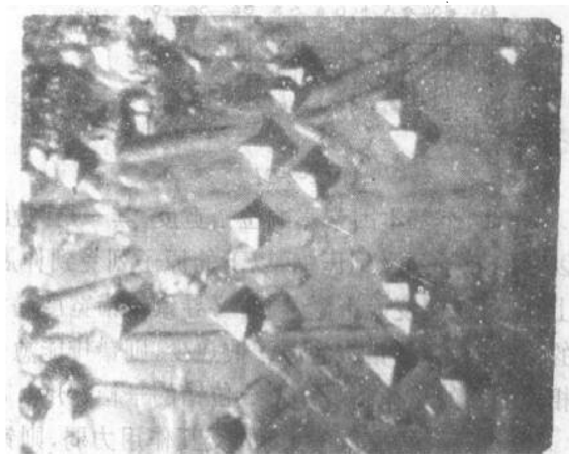


图 2-2-26　位错蚀坑照片

四、位错运动

(1)滑移

前面提到固体材料在塑性变形时实际所需的临界应力比理论计算的要小得多，原因是由于位错的存在，而位错滑移所需的力要比整个原子面的相对滑移所需的力小。但若要弄清楚不同固体材料在塑性变形这一力学性质的差别就需探讨一下位错滑移时的阻力到底来自何方？为了定性地说明位错滑移点阵阻力问题，引入位错宽度 2ζ 这一参数是有必要的。设想在一个理想的正常晶格中插入了一个半原子平面 AA'（见图 2-2-27）模拟地形成了一个刃位错，在滑移面上下的原子都将从原来的平衡位置（空心球）离开产生位移，位移量 δ_i 将随远离位错核心而减少。我们规定 $-\frac{b}{4}\leqslant\delta_i\leqslant\frac{b}{4}$ 的范围内为位错宽度，以标记严重错排区的大小。当过渡区只有一两个原子间距时，我们说位错是窄的，如果超过 5 个以上则位错是宽的。当位错中心从 A 处移至 B 处时核心区域的各原子实际只需做小量位移（结合图 2-2-27 看图 2-2-28），即由图 2-2-28 中的黑球移至空心球的位置。具体的位移量可以大致估计如下：位错中心在 A 处时，各原子的相对位移根据图中的位移曲线（近似地看作是斜率为 $b/4\zeta$，的直线）可得 $nb\cdot b/4\zeta$，当中心移至 B 处时，相应的位移量变为 $(n-1)b\,\frac{b}{4\zeta}$，两者的差值 $b^2/4\zeta$ 即为黑点至白点的位移量。这样，处于位错前方的原子例如 C 被推向前方，离它原先的平衡位置更远一些，因而产生了对位错滑移的阻力。但同时位错后方的原子如 D 由于这一滑移，距离其新的平衡位置更近一些，产生对位错滑移的推力，这两个力方向相反。当位错处于对称位置时，相对位错对称的每对原子（如 C 和 D）产生的力大小相等，相互抵消。当位错中心由 A 移至 B 的中途处于不对称组态，C

和 D 原子对于位错中心不再对称，这时反向力不能完全抵消，于是产生了对位错滑移的阻力。不难看出这个阻力，要比起整个原子面的相对滑动所受阻力要小得多，同时也可想到如果位错的宽度很大，即使位错本身不处于对称组态，但相对于位错中心说，原子还是比较接近于对称排列的。实际位移量 $b^2/4\varsigma$ 因宽度增大而减小，所以愈是宽的位错应该具有愈小的滑移阻力。

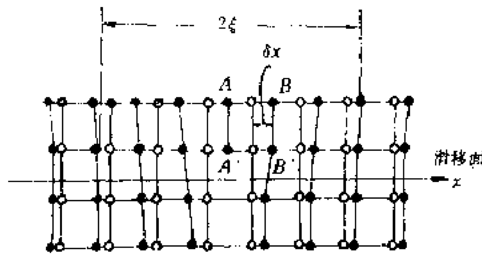


图 2-2-27

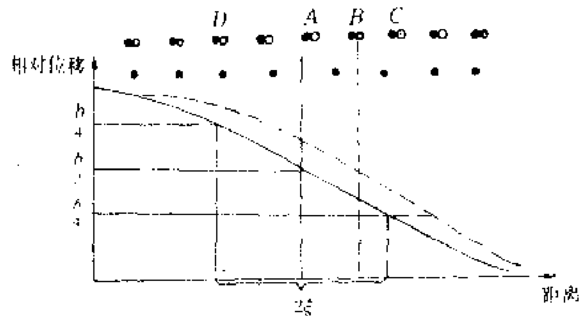


图 2-2-28

有两个基本因素影响位错宽度。其一是弹性畸变能，比如一个正刃型位错(⊥)在其滑移面以上的原子列受到压缩，以下的原子列受到伸展。如果这种应变较均匀地散布在每个原子列上，则可使畸变能下降，同时必导致位错宽度增大。另一因素则是两列原子间交互作用所引起的错排能，显然错排的原子数愈少，则错排能愈低，因而错排能的减少将导致位错变窄。这两个相反因素的平衡将最终形成位错的平衡宽度。

一般情况下原子列间的交互作用力弱，则错排能的因素退居次要地位，应变较容易分散，位错宽度变大。所以对于同一晶体来说，密排面的面间距较大，原子列间的交互作用力最弱，位错宽度也最大。此外，位错的弹性能是正比于晶体的弹性模量，若原子间的交互作用力很强而且有方向性(如共价键晶体)，则原子稍许离开原平衡位置就会产生很大的弹性恢复力。这样要想把由于位错而造成的弹性畸变分散开去是很困难的，这种情况位错必是窄的。在金属晶体中由于金属键的无方向性，则原子稍许离开平衡位置并不产生很大的弹性恢复力，这种情况下位错可以变的较宽。这也就造成金属晶体有延展性和共价晶体呈脆性的原因之一。

对于离子晶体，由于离子之间的静电吸引和排斥作用往往使滑移系统减少。以 MgO 为例，MgO 是 NaCl 型结构，是属于立方面心格子，应该说滑移系统是较多的。但 MgO 在室温时呈脆性，在高温下才有可塑性，通常是沿晶面{110}和方向⟨1$\bar{1}$0⟩产生滑移。仔细观察可以发现滑移面的二侧是带相同符号的离子(见图 2-2-29(a))，滑移方向是沿同类电荷的方向，这样可以避免滑移过程中的静电排斥作用。若沿[001]方向滑移(见图 2-2-29(b))，就要受到相同电荷离子的排斥作用，同时柏氏矢量也增大所以将产生较大阻力。

有些复杂离子晶体，即使到高温下仍难于滑移，这是由于结构复杂以及柏氏矢量也很大。如作为激光基质材料的石榴子石，对于这类晶体，位错的主要运动方式不是滑移而是攀移。

(2)攀移

对于滑移困难的晶体，可以利用空位或填隙离子扩散到位错线上而使半原子面扩张或收缩，引起位错线离开滑移面移动，这种位错运动称为攀移，如图 2-2-30 所示。实际上，空位或填隙离子的扩散不可能同时使一列原子消失或增加，总是单个或几个空位或填隙离子扩散至位错线，这样就使位错线出现垂直柏格斯矢量的偏离，这叫做割阶，如图 2-2-31 所示。割阶在位错攀移运动中有极为重要的作用。没有割阶的光滑位错线要吸收或发出点缺陷的几率是小的，通常点缺陷的形成能较大，因而攀移阻力要比滑移阻力大。

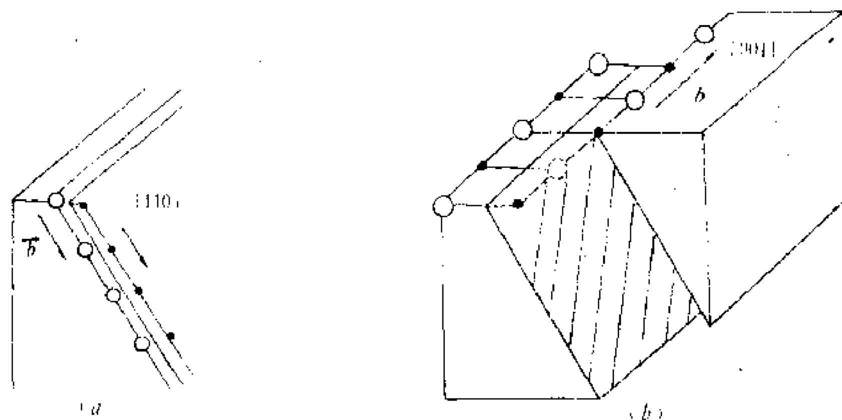


图 2-2-29

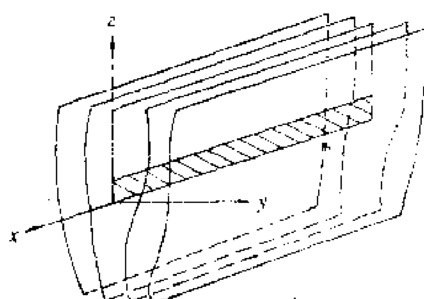


图 2-2-30　攀移示意图

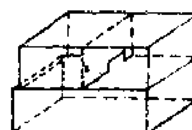


图 2-2-31　割阶

攀移的驱动力主要有两方面。其一是弹性应力。纯粹的切应力只是位错滑移的驱动力，不能引起体积变化，因而对攀移不起作用，只有正应力才是攀移的驱动力。对于正位错(⊥)在垂直于半原子面方向施加正压应力时，使原子面向上攀移，张应力使体积增加向下攀移。其二是渗透力。对于正位错，由于位错上部存在压应力容易吸引空位，下部存在张应力吸引杂质。许多空位扩散到位错处，使半原子面向上攀移而空位本身消失，造成空位浓度梯度。空位由过饱和的 C 降至平衡浓度 C_0 引起系统自由能降低，相当于空位有一个自发往位错上移动的力，这种作用力称之为"渗透力"。

(3)位错的增殖

晶体的宏观范性形变，必须有大量的位错扫过晶体，同时范性形变后的晶体内位错密度有大幅度增加。这都表明位错不仅能运动，而且能增殖。

弗兰克和瑞德提出了一种滑移位错增殖的机制。如图 2-2-32 所示，滑移面内两端点被钉扎的位错 AB，在切应力作用下滑移面发生弯曲，在足够大的切应力作用下依次扩张成如图 2-2-32(b)(c)(d)(e)(f)(g)所示的形状。若切应力不停止，可不断重复上述过程而连续发出一个个的位错环。

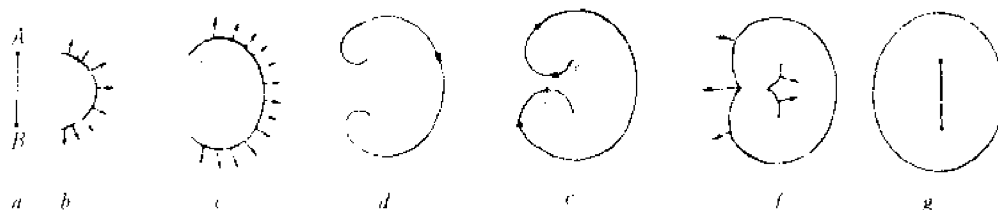


图 2-2-32

上述过程中位错的钉扎作用和位错之间的相互反应(如相反符号的位错为什么会相互抵消)下面还要进一步讨论。

五、位错与晶体缺陷的交互作用

位错与位错、位错与其它晶体缺陷、位错与自由表面的交互作用是晶体缺陷理论的重要环节,各种晶体缺陷对晶体物理性能的影响,由于它们之间的交互作用更增加了复杂性。

(1)平行螺位错之间的交互作用

设沿 oz 轴有一螺位错,其柏氏矢量为 $\vec{b}_1$;在 M 点又有一与之平行的螺位错,其柏氏矢量为 $\vec{b}_2$(见图 2-2-33(b))。已知螺位错的应力是 $\tau_{\theta z}=\dfrac{\mu b_1}{2\pi r}$,剪切应力方向是平行 z 轴即平行位错线方向,见图 2-2-33(c)。当这剪切应力作用在螺位错 $\vec{b}_2$ 上时,其作用力 $F_r=\tau_{\theta z}\cdot b_2$,所以:

$$F_r=\pm\frac{\mu b^2}{2\pi r} \tag{2-2-11}$$

式中,同号位错 F_r 取正值,为斥力,对于异号位错,F_r 取负值,为吸引力。

(2)两平行刃位错的交互作用

在同一滑移面上,相同符号的刃位错是互相排斥的,相反符号的刃位错是互相吸引的。从图 2-2-34(a)中可以看到,相同符号的刃位错在滑移面上面的应力场相同,即在滑移面上都是压应力(用 C 表示);在滑移面下都是张应力(T),所以总效果是互相排斥。而相反符号的刃位错,在滑移面上下的应力场正好相反而互相补偿,所以互相吸引,见图 2-2-34(b)。如果这吸引的力超过位错滑移阻力时,就可能吸引到一起,两个半原子面合成一个,两位错消失,晶格恢复正常。

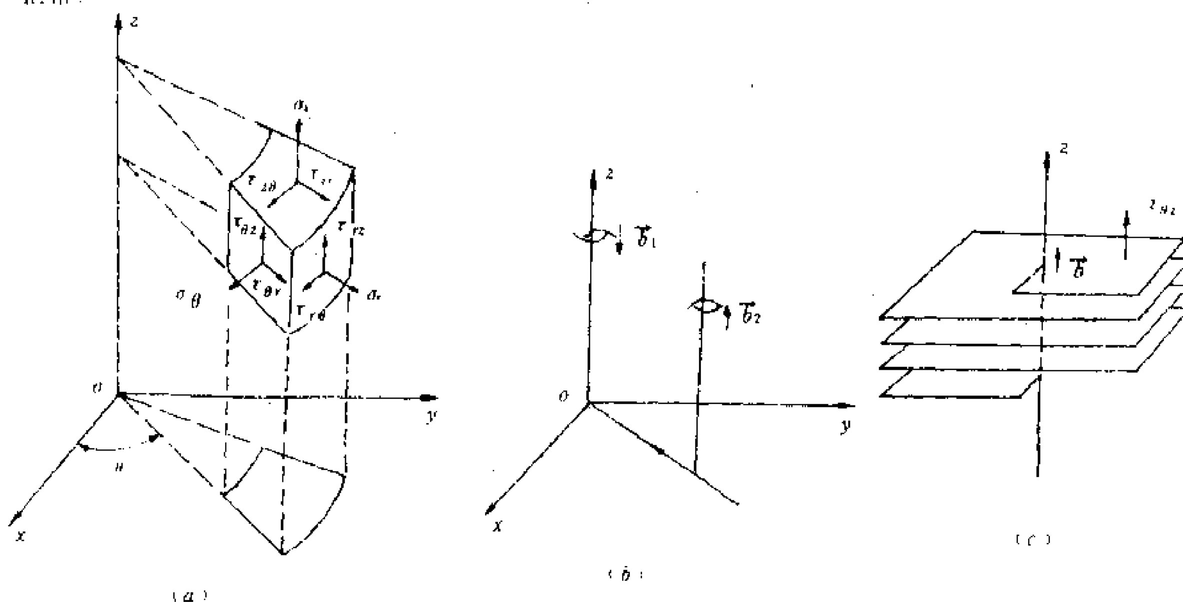


图 2-2-33

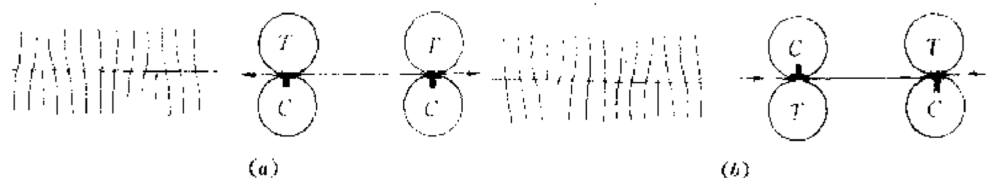


图 2-2-34　在同一平面上,刃位错的相互作用

不在同一滑移面上,相反符号的刃位错仍有吸引力。但合并后,在二个半原子平面之间形

成一空位列(见图 2-2-35)。相同符号的位错，情况稍复杂一些。当角度 θ 大于 45°时(见图 2-2-36(*a*))仍然表现为相互吸引。当角度 θ 小于 45°时，则表现为相互排斥(见图 2-2-36(*b*))。

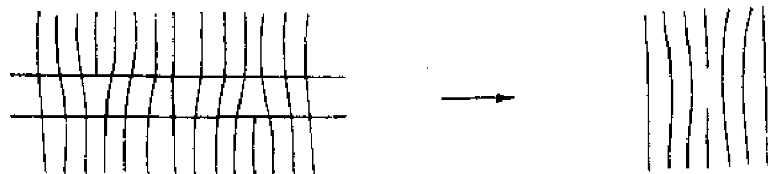


图 2-2-35 在不同平面上刃位错的相互作用

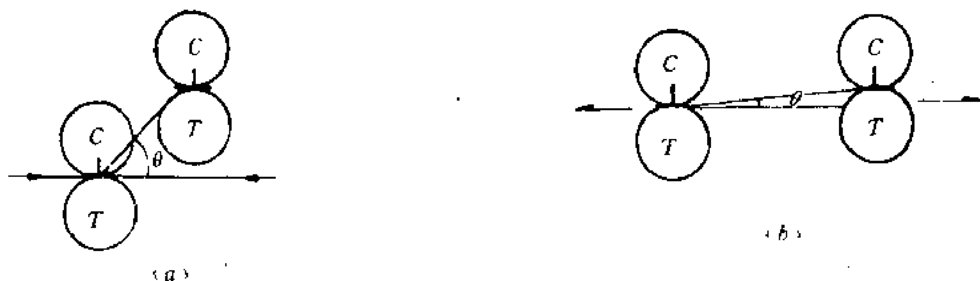


图 2-2-36

(3)位错与杂质原子的交互作用——钉扎和位错缀饰法观察

一般情况下，溶质原子与溶剂原子间的体积之差，使溶质原子周围存在一定的弹性畸变，因而与位错之间存在弹性交互作用。即使不进行详细定量分析，也可以想到若杂质原子半径比基质的大，则容易被吸向位错的张应力区，其最稳定位置就是正位错(⊥)的下部，紧贴位错线处。反之，则从张应力区排斥到压应力区。对于填隙式溶质原子，总是被吸引到张应力区内，所以，为了降低杂质原子和位错各自造成的应力畸变能，杂质原子都自发地通过热扩散聚集到位错线的近旁。当超过固溶极限时，沿位错线将有沉淀物析出。这种情况，对材料的力学性能有影响。因为位错吸引了杂质原子而能量降低，可动性减少(也就是位错被钉扎)，位错滑移变得困难，材料可塑性降低，一般情况下硬度提高。

为了观察位错分布和组态，可以有意地向透明单晶体内扩散预定的杂质。通过热处理，使其扩散致位错附近。这样，本来用光学显微镜观察不到的位错显现出来，这种方法叫做缀饰法。

第三节　面缺陷

晶体内部的面缺陷，可按照其两侧晶体间的几何关系分成三类。

第一类是平移界面，界面一侧的结构可以通过界面另一侧的结构作一非点阵平移而获得，层错和结晶切变面属于此类界面。

第二类是孪晶界面，界面一侧的结构可以通过界面另一侧的结构施加结晶学允许的反映，反演和旋转等对称操作而获得的，孪晶界、电畴界、磁畴界即属此类界面。

第三类是位错界面，界面两侧的晶体存在小取向差，可以通过相应的点阵旋转而相互重合，亚晶界或小角晶界就属此类。

多晶材料中的大角度晶界、相界将在表面与界面一章中讨论。

一、平移界面

(1)层错

①Frank 标记

晶体可以认为是由一层层原子按一定方式堆垛而成，比较熟悉的二种堆垛方式是立方紧密堆积和六方紧密堆积。前者是按 *ABCABC*…的方式堆垛，后者是按 *ABAB*…的方式堆垛。这种表示方法必须有一个参考原子层作为堆垛顺序的参考原点。显然参考原点选的不同，同一结构中同一原子层的符号就不同，这种任意性对研究堆垛层错是很不方便。因此 Frank 提出了另一种标记符号，对 *ABCABC* 顺序中按顺序堆垛的一对原子层如 *AB*、*BC*、*CA* 均用 △ 符号表示，而逆顺序堆垛的一对原子层如 *BA*、*CB*、*AC* 则用 ▽ 符号表示，于是在理想的立方面心结构中堆垛方式表示为：

$$\Delta\Delta\Delta\Delta\Delta$$

理想六方密堆积结构中堆垛方式表示为：

$$\Delta\nabla\Delta\nabla\Delta\nabla$$

这种符号使堆垛方式与结构关系一目了然，不必考虑原子层的参考原点，只需考虑堆垛方向。

②层错的概念和基本类型

所谓层错，就是指对正常堆垛顺序的差异。在立方面心结构的晶体中有两种可能的堆垛层错，即抽出型层错和插入型层错。但形成这两层错的原因却有多种，比如抽出型层错可以是滑移造成，也可以是空位盘崩塌造成，而插入型层错可以由自填隙盘造成。图 2-2-37 就表示滑移造成抽出型层错的示意图。

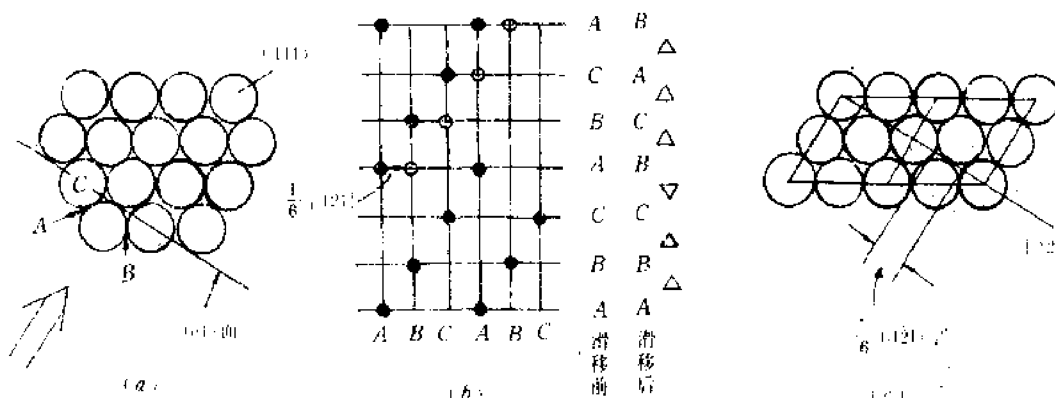


图 2-2-37

在立方面心格子中，密排面是(111)面，若沿密排面滑移了相应方向的一个周期，则除滑移和未滑部分的周界留下位错外，其余全部复原，此时不存在面缺陷。因此要出现堆垛层错滑移就不能是相应方向上的一个周期，对于立方紧密堆积的晶体中这个滑移量往往是$\frac{1}{6}[1\bar{2}1]$。从能量的观点看，图 2-2-37(*a*)中的 *A* 层原子从 *A* 的位置滑移到 *B* 的位置所消耗的能量是小的。从图 2-2-37(*c*)可以看到这个滑移方向是$[1\bar{2}1]$，而滑移量只是该方向周期的$\frac{1}{6}$。经过$\frac{1}{6}[1\bar{2}1]$的滑移之后 *A* 层原子的位置相当于原 *B* 层子的位置(见图 2-2-37(*b*))，若将滑移后的堆垛次序突出，则可看出在 *C* 与 *B* 层间堆垛次序反了，出现了堆垛层错，相当于在 *BC* 两层间抽出了一层 *A* 原子层。因此，这种类型的层错称为抽出型层错。可以想到在滑移部分全部错开了$\frac{1}{6}[1\bar{2}1]$，而周界产生一个不全位错。这种由滑移形成，且柏格斯矢量平行于层错面的不全位错称为肖克莱位错。

由于错排是在整个界面上发生的，一般情况下要引起晶体能量的大幅度增加。因此并非在

任意面上，任意大小的非点阵平移都能出现，往往是在一些特定结构的晶体中，在特定晶面上的某些特定非点阵平移所造成的面缺陷。例如在立方面心结构中，常常出现沿{111}面做$\frac{1}{6}\langle 1\bar{2}1\rangle$滑移。在六方密堆积结构中常常是沿(0001)面作$\frac{1}{3}\langle 1\bar{1}00\rangle$的滑移。经过这些滑移后，产生的层错，并不改变最近邻原子数目，也不改变距离只产生次近邻的错排。在体心立方结构中，密排面{110}内原子排列并不十分密集。层错的出现使最近邻关系(间距、方位)产生相应改变，使弹性畸变能增大，从而增加了层错能。这就是体心立方结构的晶体中一般不出现层错或只有很窄的层错带的原因所在。

如果在具有立方面心结构的晶体内部，由于过饱和的空位沿{111}密排面聚集在一起(这在能量上比分散的同数量空位要小)，形成空位盘，如图 2-2-38(*a*)所示，亦属抽出型层错。不过应注意到其滑移矢量并非$\frac{1}{6}\langle 1\bar{2}1\rangle$而是垂直{111}，而且滑移量是$\frac{1}{3}\langle 111\rangle$。如果在晶体中出现自填隙盘，就出现了插入型层错，见图 2-2-38(*b*)。同样其滑移矢量是垂直(111)面，滑移量是$\frac{1}{3}\langle 111\rangle$。

这两种层错的相对非点阵平移矢量与层错面垂直，因而在周界处的不全位错具有与层错面垂直的柏格斯矢量，这一类不全位错称为弗兰克位错。

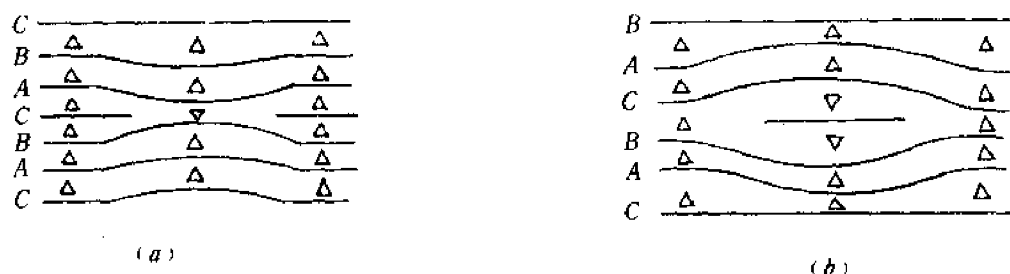


图 2-2-38

(2)结晶切变面

在点缺陷一节中，曾讨论过非化学计量化合物，利用点缺陷可以容纳一定大小的组分偏离。但当组分偏离较大时，光靠点缺陷是远远不够的。许多过渡氧化物晶体，氧与金属的原子比，可以有很大的稳定范围。Wadsley 于 1964 年提出一种通过局域形成共氧原子配位八面体的方式改变氧/金属比的模型。他设想，沿某些低指数面将化学配比晶体中的氧原子层抽出，然后再将两半晶体通过切变式的位移吻合起来。这一过程使晶体中的氧八面体由共顶角变为共棱边，或者由共棱边变为共面(见图 2-2-39)。每个原子的配位数保持不变，但氧/金属比则相应降低了。这种情况下形成的面缺陷称为结晶切变面。

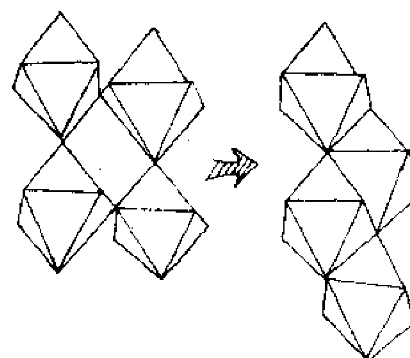


图 2-2-39

以氧化钼为例，进一步说明结晶切变面。氧化钼具有各种氧/金属比率的化学组成。当氧/金属＝3/1时即 MoO_3 具有 ReO_3 型结构，氧八面体共顶(见图 2-2-40)。当氧/金属＝2/1 时，

即 MoO_2 具有金红石结构，氧八面体是共棱。显然在此结构中氧的减少引起结构的变化，从图 2-2-41 可以看出这变化的过程，当氧的比例逐渐减少时开始是出现氧空位、空位增加到一定程度形成有序亚结构，此时若按图中箭头方向给晶体施加剪切应力，使晶体两部分产生切变式位移，氧八面体由共顶变为共棱，产生了结晶切变面（见图 2-2-41(*b*)）。氧的含量再继续减少，结晶切变面之间的距离也随之减少。结晶切变面相当于改变化学配比的层错，所以也是位移型界面。

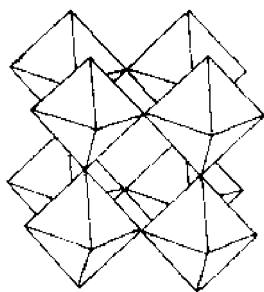
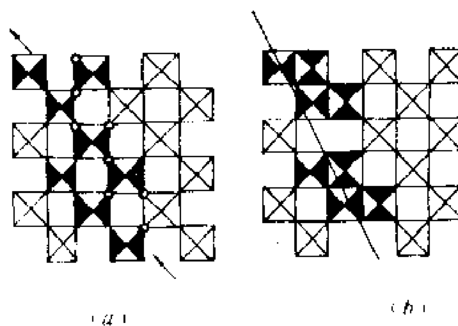


图 2-2-40



(*a*) (*b*)

图 2-2-41

二、孪晶界面

(1)孪晶界

关于孪晶分类方法有多种。从形成过程分类有生长孪晶、机械孪晶和退火孪晶。若从孪晶两部分结构的对称性看，可以分为反映孪晶和旋转孪晶。也有从两部分点阵和结构之间关系分类，这里不再一一介绍。

当我们从研究面缺陷的角度来讨论孪晶界面时，这些孪晶界面应该符合一个基本原则，即晶体中平衡的面缺陷必须是低能量的错排界面。这就是说，满足晶体学关系只是必要条件，孪晶是否发生及孪晶面取何晶面，还要看晶体结构的细节，特别是孪晶界面附近的原子排列情况。从这一角度把孪晶界面分成共格孪晶界面和透入式孪晶界面。

共格孪晶界面一般是晶体中特定的晶面，如立方面心格子中的{111}面，孪晶的两部分完全密合，最近邻关系基本不发生变化，只有次近邻关系被破坏，因此引起的原子错排能很小。如在具有立方面心结构的晶体中，正常堆垛方式是密排面作 ΔΔΔΔΔΔ 堆积。若堆积顺序从某一层起颠倒进行变为 ΔΔΔ▽▽▽，这就构成以密排面(111)晶面为孪晶界面的反映孪晶，如图 2-2-42 所示。这样的孪晶界面完全符合上述条件是属于共格孪晶界面。具有立方面心结构的晶体中的一片层错，实际上相当于紧密相邻的两个孪晶界面。如果忽略这两个孪晶界面所引起的电子扰动和弹性畸变，这种孪晶界面能应为层错能之半。

在有些晶体中，孪晶界面并非沿了特定的晶面，而是透入晶体内部的任意界面，这种称为透入型孪晶界面。透入型孪晶界面在石英晶体中以及铁电晶体中常出现。石英晶体在 573℃从六方晶系转变为三方晶系，这种转变可以有二种相应的原子位移形式（见图 2-2-43(*b*)），当它们在相邻的两区域中发生并最后相遇时，就构成如图 2-2-43(*c*)所示的情况，这种孪晶称多菲列孪晶。由于转变只与晶胞中的原子位移有关，并不伴随着晶体的形变，点阵是连续的可取任意方向，因此多菲列孪晶界面常常是透入式的。铁电晶体中纯铁电相变所产生的孪晶（即铁电畴）也具有类似情况。

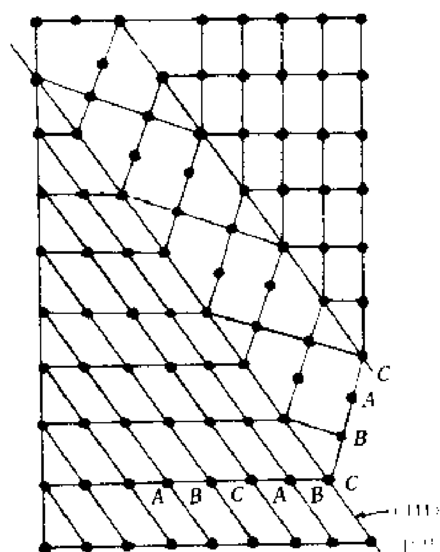


图 2-2-42 立方面心晶体中(110)
面孪晶界面示意图

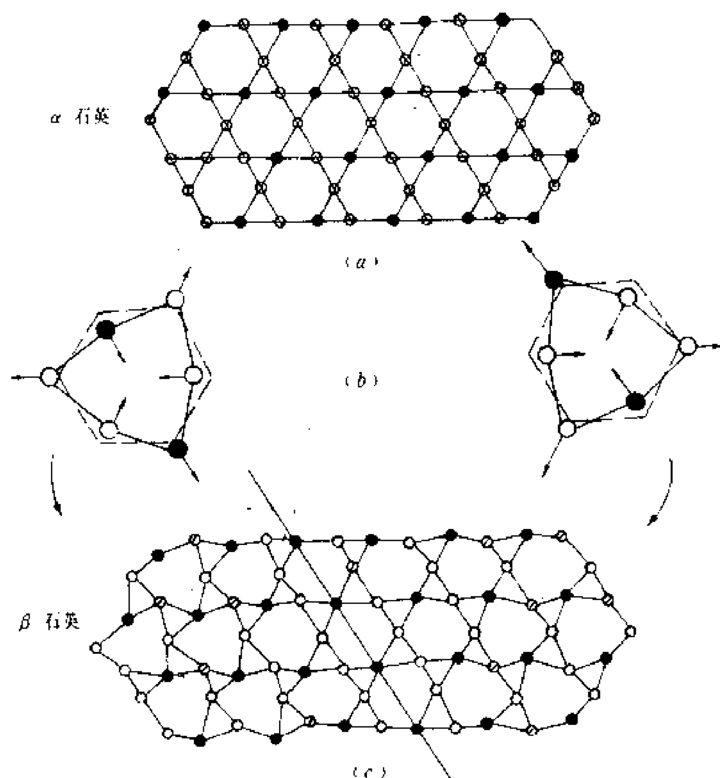


图 2-2-43

(2)铁电畴界

在铁电体中,我们将自发极化方向相同的区域称作铁电畴,而不同极化方向的铁电畴之间的界面称作铁电畴界。铁电体从顺电相转变到铁电相时总是伴随晶体结晶学对称性的下降。这些较低对称铁电畴之间可以通过结晶学允许的对称操作而完全重合,因而从结晶学来讲,铁电畴之间具有孪晶关系。如在 $LiNbO_3$ 晶体中沿三次轴方向反相极化的铁电畴之间,当畴界面为(0001)面时,相当于反映孪晶。而当畴界面平行于 c 轴时,相当于 180°旋转孪晶。对于像 $LiNbO_3$ 晶体中的情况,当孪晶两部分具有共同平行点阵时,则畴界面可以是透入型畴界,即孪晶界面是透入晶体内部的任意界面(见图 2-2-44)。

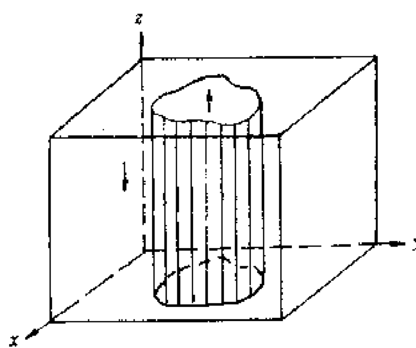


图 2-2-44

但是,铁电畴界与一般的孪晶界面之间存在一个重要区别,作为一个铁电畴,由于畴内每个单胞的电偶极矩方向都一致,铁电畴必然存在一个空间电荷分布。若极化矢量和铁电畴界法线方向相同或极化矢量的分量和铁电畴界法线方向相同,则在铁电畴界上将带有正电荷。反之,则带有负电荷。显然,当相邻铁电畴极化矢量沿畴界面的法向分量方向相反,或者方向相同但大小不等,畴界面上将有一种静电荷的分布(图 2-2-45),这在能量上是特别不利的。只有像图 2-2-45(b)部分所示,极化矢量完全沿畴界面反平行取向,或者形成头尾相接,极化矢量沿法线方向的分量的方向相同而且大小相等时畴界面才能不存在静电电荷,此时能量是最低的。

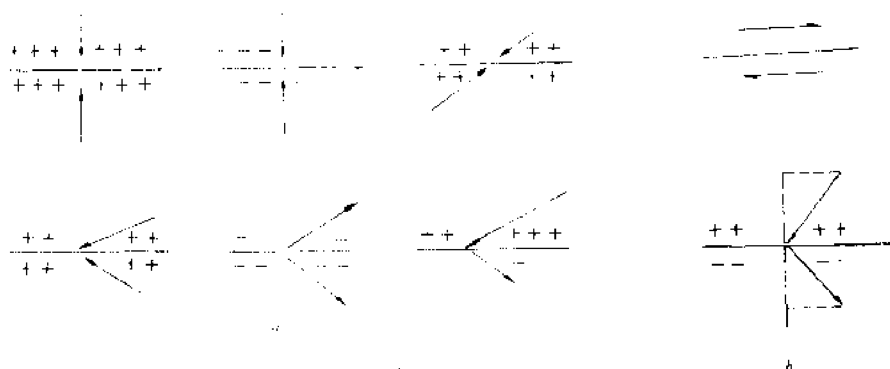


图 2-2-45

所以，在考虑铁电晶体中可能存在的低能量畴界面时，除了满足孪晶界面的结晶学关系外，还必须考虑其为无静电电荷分布的最低能量取向。如 $LiNbO_3$ 晶体中的 180°畴界面，虽然可以取任意的与 c 轴平行的晶面，但总是择优平行于 c 轴。

铁电晶体用于制作各种固体电子学器件前，往往必须去除铁电畴和孪晶，使之单畴化。针对铁电畴界的不同情况应采取不同的单畴化技术。没有切变的铁电畴，如 $LiNbO_3$ 晶体中的 180°畴，则需加热到接近居里温度，同时加电场的方法来单畴化。与切变相联系的铁电畴，则可以通过加电场或加应力的方式进行单畴化。而纯粹的孪晶只能通过加应力的方法消除孪晶，当然施加应力的方向要视具体的晶体而定。

三、位错界面

在位错界面中我们着重讨论一下亚晶界。

(1)纯刃位错倾侧亚晶界

单晶体中常常存在一些取向差很小的晶块，称为亚晶粒。亚晶粒之间的界面称亚晶界，在高温下生长或充分退火的晶体内经常可以观察到(见图 2-2-46)，可以看出它是由一列等间距排列的同号刃型位错所构成。在讨论位错运动时，我们已经知道两个同号位错若不在同一滑移面上且两位错连线与滑移面之间的交角在 45°以上时表现为互相吸引。因此，在高温下，当滑移和攀移可同时进行时，最后平衡状态将是与滑移面垂直的平面内形成等间距排列的组态。这类亚晶界的几何特征是相邻两亚晶粒相对于亚晶界作旋转，转轴在晶界面内并与位错线平行。若向二边旋转角度相等，如图 2-2-47 都是 $\frac{\theta}{2}$，这是一种最简单的亚晶界，称为对称倾侧型亚晶界。在这种亚晶界中 θ 和 b 之间的关系如下：

$$\sin\frac{\theta}{2}=\frac{\frac{b}{2}}{D}\quad ;\quad D=\frac{b}{2\sin\frac{\theta}{2}} \tag{2-2-12}$$

一般规定 1°～5°以内就是亚晶界，θ 很大时 D 就减小，若 D 小到 r_0(位错核心半径)的程度就不能看成是独立的位错，而当 θ 为 1°～5°的范围内位错是能够分辨的。

在亚晶界形成过程中，由于位错长程应力场相互抵消，是一个能量降低过程。所以亚晶界是一种低能组态，形成后很难消除，它对晶体光学性质是有影响的，要消除单晶体中的亚晶界，根本措施是减小位错。

(2)纯螺位错扭转型亚晶界

如果造成的亚晶界的相对旋转轴垂直于晶界面，则此界面称扭转晶界。在一个简单立方晶体中，当在某一晶面如(100)面上发生相对旋转，将在整个晶面内产生原子错排，见图 2-2-48(a)，从图中可以看出在 $ABCD$ 连线附近的区域内错排最为严重。为了降低错排引起的能量增

高，晶面内的原子将会适当位移(或称弛豫)使尽可能多的原子恢复到平衡位置，而仅仅在严重错排区留下两组相互正交的螺型位错。图 2-2-48(b)这就是纯螺位错扭转型亚晶界。

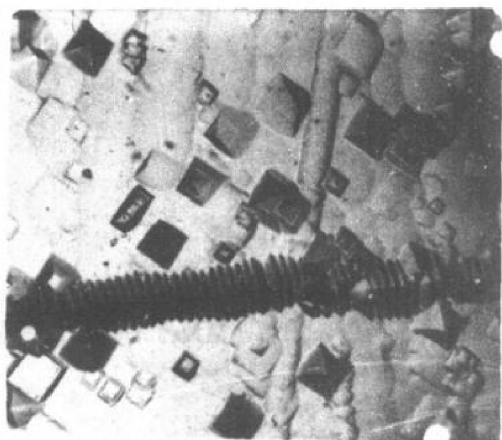


图 2-2-46

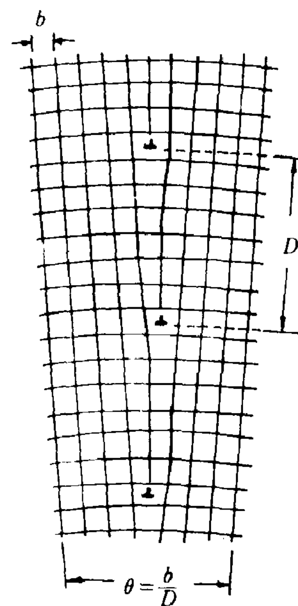
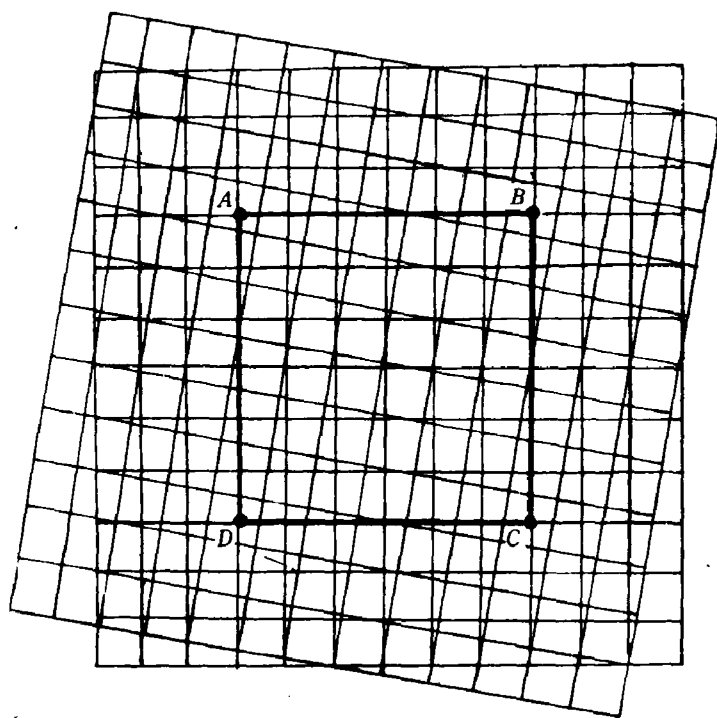
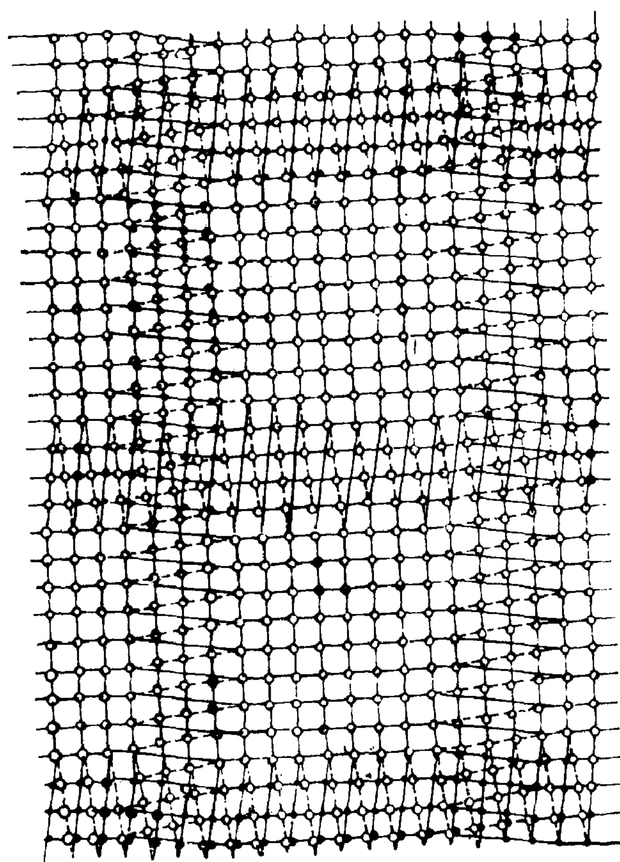


图 2-2-47



(a)

A,B,C,D 四点是错排最严重之处



(b)

图 2-2-48

参考文献

[1]Third Europhysice Topical Confetence. *Lattice Defects in Ionic Crystals*. 1979.

[2]李齐．晶体缺陷．1982.

[3]M. G. BLANCHIN. *The Interactions between Dislocations and Defects in Oxides*. 1980.

[4]DEREK HOLL. *Introduction to Dislocetions*. 1975.

[5]ROMAN PAMPUCH. *Ceramic Materials*. 1976. An Introduction to Their Properties.

[6]Finniston. H. M. *Structural Characteristice of Materials*. 1971.

习　题

1. 什么是本征缺陷？什么是非本征缺陷？

2. 什么是非化学计量化合物？是否也能看成是一种固溶体？

3. 在缺陷反应方程式中，所谓位置平衡、电中性、质量平衡是指什么？

4. TiO_2 中若产生 F 心应该是一个负离子空位俘获几个电子构成的？

5. 若已知在 NaCl 晶体中形成一对正负离子空位的形成能 $E_s=2.54$eV，试计算当温度为 296K 时的肖特基缺陷浓度？

6. 非化学计量化合物 Fe_xO 中，$Fe^{3+}/Fe^{2+}=0.1$，求 Fe_xO 中空位浓度及 x 值？

7. YF_3 添加到 CaF 中形成的固溶体，经 X 射线衍射，被证实是属于负离填式缺陷模型。请计算当含有 10% 的 YF_3 时，该固溶体的密度是多少？(提示，CaF 是属于萤石型结构)。

8. 位错模型是在什么背景下提出：为什么用位错移动来解释固体的范性形变比单纯用晶面之间滑移解释更接近实际情况？

9. 位错移动的阻力来自何处？

10. 什么是柏格斯矢量？方向是如何规定的？为什么它是表征位错的最基本物理量？有哪些基本性质？

11. 刃位错和螺位错的根本区别是什么？

12. 滑移和攀移的根本区别是什么？驱动力有何不同？

13. 位错与缺陷能够产生交互作用的根本原因是什么？

14. 层错有哪二种基本类型？立方面心结构的层错为什么滑移量往往是 $\frac{1}{6}[121]$？

15. 结晶切变面和非化学计量有何关系？它的形成过程是怎样的？

16. 铁电畴界除了具有孪晶界面的特点外还有何种持性？

17. 倾侧亚晶界和扭转亚晶界的主要区别是什么？

第三章 熔体和玻璃体

熔体和玻璃体是物质另外两种聚集状态，这两种聚集状态的研究对无机材料的形成和性质的理解有着重要的作用。

第一节 熔 体

一、熔体结构

最开始人们曾把液体看作是更接近于气体状态，即看作是被压缩了的气体，内部质点排列是无秩序的，只是质点间距离较短。后来研究发现，液体结构在沸点和凝固点之间变化很大，当液体接近于结晶温度时，从体积密度、熔解热与气化热的比较，热容的比较说明是和该物质的结晶状态相近。X 射线衍射现象被用于研究物质结构并成为有力工具之后，更加证实了接近于结晶温度的液体中质点的排列形式和晶体相似。图 2-3-1 是同一物质不同聚集状态的 X 射线衍射图。从图中可以看出：气体的特点是当衍射角度 θ 小的时候，衍射强度很大(小角度衍射)，随着 θ 值的增大，衍射强度逐渐减弱；液体与玻璃的衍射图近似，通常呈现宽阔的衍射峰，这些峰的中心位置位于该物质相应晶体对应衍射峰所在的区域中，衍射峰最高点的位置相近表明了液体中某一质点最邻近的几个质点的排列形式与间距和晶体中的相似。液体衍射图中的衍射峰都很宽阔，这是和液体质点的有规则排列区域的高度分散有关。这体现了液体结构中的近程有序和远程无序的特征。

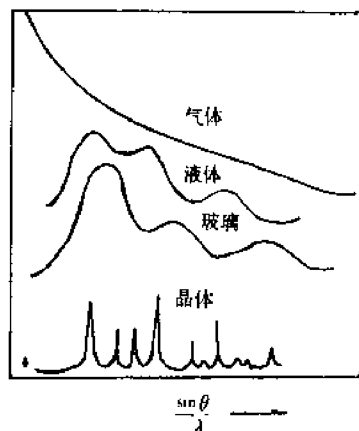


图 2-3-1 不同聚集态物质的 X 射线衍射强度随入射角度变化的分布曲线

上述分析可以看出，液体是固体和气体的中间相，在高温时与气体接近，在稍高于熔点时与晶体接近。

液体结构理论有多种，在 70 年代以前最重要的三种液体结构模型是：伯纳尔(Bernal)模型[1]、弗林克尔(Frenkel)模型[2]及斯提瓦特(Stewart)模型[3]。

伯纳尔液体模型主张，略偏离正常配位数的粒子浓度非常小，是造成粒子无序性的原因。较少粒子的配位数由 6 变为 7，或由 6 变为 5，使全部键合呈现混乱。液体中既不含结晶区域，又不含大小足可容纳其他粒子的空穴，液体是“无缝的”亦即无典型的缺陷位。因粒子的交联程度比较高，所以在熔点时一定有高的粘度，这促使它易于冻结成玻璃状无定形固体。方石英熔体可认为是最接近于伯纳尔概念的一种液体。

弗林克尔模型主张，在原子范围内许多键自发断开，在其他地方接上，又会重新断开。就这样，整个液体体积含有以空穴和断口为形式的空隙系统，这种熔体容易形成“间隙”，所以流动度高。形成这种液体的晶体不能过热，相应熔体极少过冷，这种液体一般不形成玻璃。NaCl 熔体可看作是弗林克尔模型的一个范例。

斯提瓦特液体模型主张，分子允许成群聚集，临时地显现一定程度的有序性。但群聚与完全有序的结晶区域晶子不是一回事。

70 年代白尔泰(Balta)[4]等提出了熔体聚合物理论，该理论不仅提出的结构模型比较具体，而且还能进行一些定量计算，引起了学术界重视，为较多人所接受。下面介绍该理论的要点：

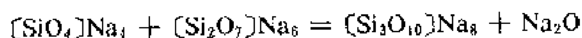
(1)什么是聚合物？对硅酸盐熔体来说，不同聚合程度的负离子团$[SiO_4]^{4-}$(单体)、$[Si_2O_7]^{6-}$(二聚体)、$[Si_3O_{10}]^{8-}$(三聚体)等就是聚合物。

(2)熔融石英的分化过程

在熔融 SiO_2 中，O/Si 比为 2 : 1，$[SiO_4]$连接成架状。若在熔融 SiO_2 中加入 Na_2O，则使 O/Si 比例升高，随着加入量增加，O/Si 比逐步升高至 4 : 1，此时$[SiO_4]$连接方式可从架状、层状、链状、环状直到桥氧全部断裂而形成$[SiO_4]$岛状。碱金属氧化物中的氧之所以能被 Si 夺走，是由于 R—O 键(R 指碱或碱土金属)的键强比 Si—O 的键弱得多，Si^{4+}能把 R—O 上的氧离子拉在自己的周围，结果使桥氧(与两个 Si^{4+} 相连的氧)断裂。图 2-3-2 以 Na_2O 为例，说明以上变化。这种架状$[SiO_4]$断裂称为熔融石英的分化过程。

(3)缩聚和变形

分化过程产生的低聚物不是一成不变的，可以互相作用，形成级次较高的聚合物，这一过程称为缩聚。例如：



$$[SiO_4]Na_4 + [Si_2O_7]Na_6 = [Si_3O_{10}]Na_8 + Na_2O$$



$$2[Si_3O_{10}]Na_8 = [SiO_3]_6Na_{12} + 2Na_2O$$

随时间加长，温度升高，不同聚合程度的聚合物发生变形。一般链状聚合物易发生围绕 Si—O 轴转动，同时弯曲；层状聚合物使层本身发生折皱、翘曲；架状聚合物热缺陷增多，同时 Si—O—Si 键角发生变化。

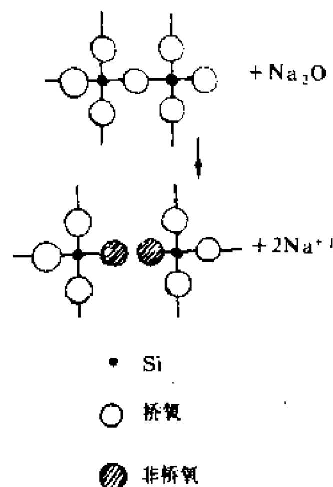


图 2-3-2

(4)分化与缩聚的平衡

缩聚释放的 Na_2O 又能进一步侵蚀石英骨架而使其分化出低聚物，如此循环，最后出现分化与缩聚平衡。这样熔体中就有各种不同聚合程度的负离子团同时并存。多种聚合物同时并存而不是一种独存，这就是熔体结构远程无序的实质。最后得到的熔体是不同聚合程度的各种聚合体的混合物，聚合体的种类、大小和数量随熔体的组成和温度而变化。

二、熔体的性质

(1)粘度

粘度是指液体流动时，一层液体受到另一层液体的牵制，其力 F 的大小是和两层间的接触面积 S 及垂直流动方向的速度梯度$\frac{dv}{dx}$成正比，即 $F=\eta S\frac{dv}{dx}$，式中 η 是比例系数，叫粘度。因此粘度是指单位接触面积，单位速度梯度下两层液体间的摩擦力，单位是Pa · s。

熔体的粘度在晶体生长、玻璃熔制与成型、陶瓷的液相烧结等都有很重要的作用。

①粘度与温度的关系。用聚合物理论定性地解释这一关系并不困难，低温时聚合物的缔合程度大，粘度上升，高温时熔体中聚合物的缔合程度减小，流动度增加，粘度上升。用数学式描述玻璃熔体的温度变化与粘度变化间的关系，以便能求算出任意温度下对应的粘度值，这对解决许多工艺问题是很需要的，通常用波尔兹曼公式描述：

$$\eta = Ke^{\frac{E}{RT}} \quad (2\text{-}3\text{-}1)$$

式中 η——粘度；K——常数；E——粘度活化能；R——气体常数；T——温度。

波尔兹漫公式只对具有球形粒子和无定向键的液体适合，而玻璃熔体不是这样的液体，所以粘度活化能 E 不能取常数。例如碱硼酸盐玻璃和硅酸盐玻璃熔体在不同温度下的 E 值波动在 83.74×10^3～648.95×10^3J/mol 范围内，纯 SiO_2 玻璃熔体甚至达到 711.76×10^3J/mol[7]，可见影响 E 值的次要因素很多，也表明不同温度下熔体结构的细节有很大变化。将公式(2-3-1)两边取对数可得

$$\lg\eta = k' + \frac{E}{4.75T} \quad (2\text{-}3\text{-}2)$$

若以 $\lg\eta$ 对 $1/T$ 作图，其斜率就是粘度活化能。显然 $\lg\eta$-$1/T$ 关系曲线十分平缓的，斜率小求出的 E 值小，是属于"长性玻璃"，其软化范围宽；反之，$\lg\eta$-$1/T$ 关系曲线陡的求得 E 值大，是"短性玻璃"。

在目前的实际生产和科研中仍需要实际测定的数据作为依据。这里把几种主要测定方法简要介绍一下：

范围在 $10^{0.5}$～1.3×10^5Pa·s 的粘度，这种熔体用落球法测定，该种方法是根据斯托克斯沉降原理，测定铂球在熔体中下落速度求出粘度值的。

粘度在 10～10^7Pa·s 的熔体用转筒法，利用细铂丝悬挂的转筒浸在熔体内转动，悬丝受熔体粘度的阻力作用扭成一定角度，根据扭角的大小确定粘度。范围在 10^8～10^{15}Pa·s 的高粘度用拉丝法，根据丝受力作用的伸长速度来确定粘度值。

②粘度与组成的关系。熔体的成分对粘度有很大影响，而且影响十分复杂，下面逐项讨论。

1 价碱金属氧化物都是降低熔体粘度的，但 R_2O 含量较低与较高时对粘度的影响不同，这和熔体的结构有关。当 SiO_2 含量较高时，对粘度起主要作用的是〔SiO_4〕四面体之间的键力，熔体中硅氧负离子团较大，这时加入的 1 价正离子的半径越小，夺取硅氧负离子团中"桥氧"的能力大使硅氧键断裂，因而降低粘度的作用越大，熔体粘度按 Li_2O—Na_2O—K_2O 次序增加。当 R_2O 含量较高时，亦即 O/Si 比高，熔体中硅氧负离子团接近最简单的形式，甚至呈孤岛状结构，因而四面体间主要依靠键力 R—O 连接，键力最大的 Li^+ 具有最高的粘度，粘度按 Li_2O—Na_2O—K_2O 顺序递减。

2 价金属离子 R^{2+} 在无碱及含碱玻璃熔体中，对粘度的影响有所不同。在不含碱的 RO—SiO_2 与 RO—Al_2O_3—SiO_2 熔体中，当硅氧比不大时，粘度随离子半径增大而上升，而在含碱熔体中，实验结果表明，随着 R^{2+} 离子半径增大，粘度却下降。

离子间的相互极化对粘度也有显著影响。由于极化使离子变形，共价键成分增加，减弱了 Si—O 间的键力，因此含 18 电子层的离子 Zn^{2+}、Cd^{2+}、Pb^{2+} 等的熔体比含 8 电子层碱土金属离子的具有较低的粘度。

CaO 在低温时增加熔体的粘度；而在高温下，当含量＜10%～12%时，降低粘度；当含量＞10%～12%时，则增大粘度。

B_2O_3 含量不同时对粘度有不同影响，这和硼离子的配位状态有密切关系。B_2O_3 含量较少时，硼离子处于〔BO_4〕状态，使结构紧密，粘度随其含量增加而升高。当较多量的 B_2O_3 引入时，部分〔BO_4〕会变成〔BO_3〕三角形，使结构趋于疏松，致粘度下降，这称为"硼反常现象"。

Al_2O_3 的作用是复杂的，因为 Al^{3+} 的配位数可能是 4 或 6。一般在碱金属离子存在下，Al_2O_3 可以〔AlO_4〕配位与〔SiO_4〕联成较复杂的铝硅氧负离子团而使粘度增加。

加入 CaF_2 能使熔体粘度急剧下降，其原因是 F^- 的离子半径与 O^{2-} 的相近，较容易发生取代，但 F^- 只有 1 价，将原来网络破坏后难以形成新网络，所以粘度大大下降。

由上可见，加入某一种氧化物所引起粘度的改变不仅取决于加入的氧化物的本性，而且也取决于原来基础玻璃熔体的组成。

(2)表面张力

在液体中表面张力和表面能在数值上是相同的，在概念上也不予区分。表面能的含义是每形成单位表面积时，体系吉布斯自由焓的增量，表面张力是扩张表面单位长度所需要的力。它们在因次上相同$\left(J/M^2=\frac{N\cdot M}{M^2}=\frac{N}{M}\right)$。在液体中，原子和原子团易于移动，形成新表面或扩张新表面，表面结构均可保持不变。而在固体中形成新表面，原子距离可不变，扩张新表面原子间距离一定要变。因此，在固体中特别是各向异性的晶体中，表面能和表面张力在数值上不一定相同。

一般玻璃熔体的表面张力波动于 $2.5\times10^{-3}\sim3\times10^{-3}N/cm$(250～300 达因/厘米)见表 2-3-1。

表 2-3-1　氧化物和一些硅酸盐熔体的表面张力

物质名称	温度/K	表面张力/($10^{-3}N/cm$)	物质名称	温度/K	表面张力/($10^{-3}N/cm$)
硅酸钠	1573	2.1	SiO_2	2073	3.1
钠钙硅酸盐玻璃	1273	3.2	Al_2O_3	2323	5.5
硼硅玻璃	1273	2.6	B_2O_3	1173	0.8
釉	1273	2.5～2.8	NaCl	1353	0.95
珐琅	1173	2.3～2.7	H_2O	298	0.72

熔体表面张力随温度的增加而降低，几乎呈直线关系，这是由于温度上升，质点热运动加剧，化学键松弛，使内部质点能量与表面质点能量之差减小的缘故。

熔体的表面张力与其组成和结构有密切关系，一般规律是：具有金属键的熔体其表面张力最大，共价键次之，离子键再次之，而分子键的液体最小。二元硅酸盐熔体的表面张力数值介于离子键与共价键两类物质之间，说明熔体中两种型式的键都可能存在。

结构类型相同的离子晶体，其晶格能越大，则其熔体的表面张力也越大；其单位晶胞边长越小，熔体表面张力也越大。总的说来，熔体内部质点之间的相互作用力愈大，则表面张力也愈大。

各种氧化物的加入对硅酸盐熔体表面张力的影响是不同的。如 Al_2O_3，CaO，MgO 等增加表面张力；而引入大量的 K_2O，PbO，B_2O_3，Sb_2O_3 等氧化物则会使表面张力显著地降低；至于 V_2O_5，MoO_3，WO_3 等氧化物，即使引入量较少，也可剧烈地降低熔体的表面张力。

测定硅酸盐熔体表面张力的方法有坐滴法、缩丝法、拉筒法和滴重法。

第二节　熔体的冷却过程

在降温过程中，熔体将放出能量或者形成晶体或者形成玻璃体，很多硅酸盐熔体在冷却时并不析出结晶物质，而是变为玻璃体，处于介稳状态，要搞清其中道理就需要了解从熔体中析

出晶体的机理以及形成玻璃体的条件。

一、均匀成核和非均匀成核

晶体的形成包括两个步骤：成核和晶体长大。成核又可分为均匀成核和非均匀成核。所谓均匀成核是指晶核从均匀的单相熔体中产生的几率处处是相同的成核过程。非均匀成核是指借助于表面、界面、微粒裂纹，器壁以及各种催化位置等而形成晶核的过程。

（1）均匀成核

热力学讨论一个系统的成核，是从考察自由焓的变化 ΔG 入手的。当温度降低，分子运动平均地弱了下来，按照波尔兹曼分布考虑，能量低的质点逐渐地增加，热运动最弱的那些质点碰到一起就可能首先形成新相，这些新相由于太小而不能稳定长大，这种新相区称为晶胚。这些晶胚的$\frac{表面积}{体积}$比很大，因此开始形成新相的过程中就有两个相反因素明显地存在着。一方面在熔点之下结晶体积自由焓 G_V 是降低了，另一方面系统本身的表面自由焓 G_S 是增加了。系统总的自由焓变化 ΔG 是二者之和：

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S$$

假设形成的晶胚乃至晶核是呈球形则有：

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_V + 4\pi r^2 \gamma_{ls} \qquad (2\text{-}3\text{-}3)$$

式中：r——核半径，Δg_V——单位体积自由焓变化，γ_{ls}——液固表面张力。

图 2-3-3 示出晶核的生成自由焓与核半径的函数关系。图中可见，由 ΔG_S 曲线和 ΔG_V 曲线加和得的 ΔG 曲线，先在核半径小时上升，达到极大值，然后开始下降。极大值对应的半径称临界核半径 r^*，形成的核大到临界半径值以后才能长大。比临界半径小的核又回到溶液中。令$\frac{d\Delta G}{dr}=0$，可求得临界半径 r^*，得：

$$r^* = -\frac{2\gamma_{ls}}{\Delta g_V} \qquad (2\text{-}3\text{-}4)$$

将(2-3-4)式代入(2-3-3)式，可得临界半径晶核形成时体系的自由焓变：

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{ls}^3}{3(\Delta g_V)^2} \qquad (2\text{-}3\text{-}5)$$

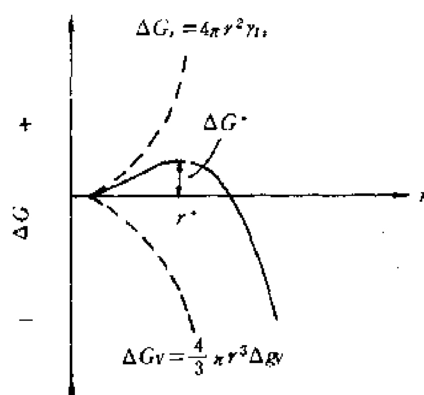


图 2-3-3　晶核的生成自由焓与其半径的关系

十分重要的是，临界核半径 r^* 也与熔体的过冷度有关，随着过冷度 ΔT 越大，r^* 将越小。根据热力学关系 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$，在平衡温度下 $\Delta G=0$，可得 $\Delta S=\Delta H/T$。于是有：

$$\Delta g_V = \Delta H - \frac{\Delta HT}{T_0} = \frac{\Delta H}{T_0}(T_0 - T) \qquad (2\text{-}3\text{-}6)$$

式(2-3-6)明显看出 Δg_V 和过冷度 T_0-T 的关系，当 $T_0-T=0$ 时，$\Delta g_V=0$ 也就是 $\Delta G^*=\infty$，说明在 T_0 温度下是不能形稳定晶核的，当(T_0-T)值加大时，Δg_V 绝对值加大，形成的临界半径 r^* 减小。

上面分析可以看到：

当 $r<r^*$ 时，有$\frac{\partial\Delta G}{\partial r}>0$，此时称为晶胚；

当 $r=r^*$ 时，有$\frac{\partial\Delta G}{\partial r}=0$，此时称为临界晶核；

当 $r>r^*$ 时，有 $\frac{\partial \Delta G}{\partial r}<0$，此时称为稳定晶核。

形成的新相区其半径大于临界半径时，再继续长大 ΔG 是减低，因此可以稳定地存在并生长，这种可以稳定生长的新相区称为晶核。核化过程就是晶核形成过程，是靠熔体的过冷度，造成热运动的较大起伏克服势垒进行的过程。

成核速率。假定核化过程是熔体中的原子一个一个地加到晶胚上去，一旦大于临界尺寸，形成稳定的晶核，核化过程就完成。因此核的生成速度取决于单位体积中临界晶核的数目以及单位时间到达临界晶核表面上的原子数 f，所以成核速率 $I=n^*\cdot f$。一个原子从液相中要跃迁到临界晶核表面必须克服一个势垒 $\in$，每一个原子在单位时间内和临界晶核的碰撞次数是 $\nu=\nu_0\exp(-\frac{\in}{KT})$，式中 ν_0 为原子跳跃频率。假定最邻近的液体原子数是 n_S，那么单位时间到达临界晶核表面的原子数是：

$$f=n_S\cdot\nu_0\exp(-\frac{\in}{KT})$$

于是有：

$$I=n^*\cdot n_S\nu_0\exp(-\frac{\in}{KT}) \tag{2-3-7}$$

而

$$n^*=n_0\cdot\exp(-\frac{\Delta G^*}{KT}) \tag{2-3-8}$$

式中：n_0——表示单位体积中单个原子数。

所以

$$I=n_0\cdot n_S\cdot\nu_0\exp(-\frac{\in}{KT})\exp(-\frac{\Delta G^*}{KT}) \tag{2-3-9}$$

从公式(2-3-9)可以分析成核速率和过冷度的关系，在(2-3-6)式已知当 $\Delta T=T_0-T=0$ 时，$\Delta g_V=0$。于是有 $\Delta G^*=\infty$；$n^*=0$；$I=0$，说明在没有过冷度的条件下难于均匀成核。当过冷度逐渐增加，成核速率也逐渐增加。但当 ΔT 过大时，过冷熔体的粘度剧增，原子迁移所需克服的势垒 $\in$ 也急剧上升，在式(2-3-9)中 $\exp\left(-\frac{\in}{KT}\right)$ 一项占优势，核化速率降低。图 2-3-4 表示了均匀成核速率和过冷度关系。

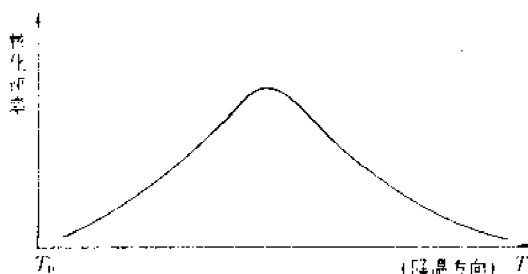


图 2-3-4 均匀核化速度与过冷度

(2)非均匀成核

大多数的成核是非均匀成核，下面我们证明非均匀成核所需克服的势垒要比均匀成核的小。

假设核的形状为一球缺，其半径为 R，核和固体界面的接触半径为 r，γ_{lc} 表示液体和晶核之间的界面能，γ_{ls} 表示液体和固体之间的界面能，γ_{sc} 表示固体和晶核之间的界面能。当形成新界面 lc 和 sc 时，固液界面 ls 减少了 πr^2。接触角 θ 和界面能在达平衡时的关系是：

$$\gamma_{lc}\cdot\cos\theta=\gamma_{ls}-\gamma_{sc} \tag{2-3-10}$$

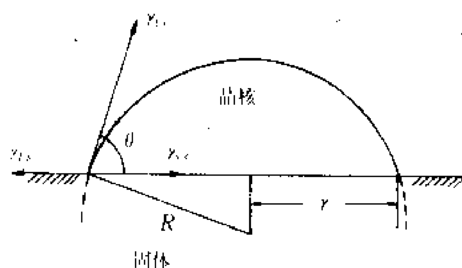


图 2-3-5 非均匀成核的球形帽模型

于是形成一个晶核界面自由焓 ΔG_s 的变化为：

$$\Delta G_s = 2\pi R^2(1-\cos\theta)\cdot\gamma_{lc} + \pi r^2(\gamma_{sc}-\gamma_{ls})$$
$$= 2\pi R^2(1-\cos\theta)\gamma_{lc} + \pi R^2\cdot\sin^2\theta(\gamma_{sc}-\gamma_{ls}) \qquad (2\text{-}3\text{-}11)$$

式中：$2\pi R^2(1-\cos\theta)$为球缺之表面积。

从熔体中形成体积为V的晶核，其体积自由焓变化是：

$$\Delta G_V = V\cdot\Delta g_V$$

球缺体积 $V=\pi R^3\left(\dfrac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{3}\right)$，因此在固体表面上形成晶核总的自由焓变化 ΔG_s 是：

$$\Delta G_s = \Delta G_S + \Delta G_V$$
$$= 2\pi R^2(1-\cos\theta)\gamma_{lc} - \pi R^2\cdot\sin\theta\cdot\cos\theta\gamma_{lc} + \pi R^3\left(\frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{3}\right)\Delta g_V \qquad (2\text{-}3\text{-}12)$$

显然在临界晶核时有$\dfrac{\partial\Delta G_s}{\partial r}=0$，将式(2-3-12)代入可得：

$$R^* = -\frac{2\gamma_{lc}}{\Delta g_V} \qquad (2\text{-}3\text{-}13)$$

考虑到

$$r = R\cdot\sin\theta$$

故

$$r^* = -\frac{2\gamma_{lc}}{\Delta g_V}\cdot\sin\theta \qquad (2\text{-}3\text{-}14)$$

将(2-3-13)式代入(2-3-12)式可得形成临界晶核时总的自由焓变化 ΔG_s^* 为：

$$\Delta G_s^* = \frac{16\pi\gamma_{lc}^3}{3(\Delta g_V)^2}\left[\frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4}\right] \qquad (2\text{-}3\text{-}15)$$

令

$$f(\theta) = \frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4}$$

则有

$$\Delta G_s^* = \Delta G^*\cdot f(\theta) \qquad (2\text{-}3\text{-}16)$$

比较(2-3-5)与(2-3-16)两式，非均匀成核时形成临界晶核时总的自由焓变化 ΔG_s^* 多了一个系数 $f(\theta)$，而这个系数仅仅是与接触角 θ 有关。当 $\theta=0$，$f(\theta)=0$，$\Delta G_s^*=0$，不存在成核势垒；当 $\theta=90°$，$\cos\theta=0$，成核所需之势垒比均匀成核的少一半；当 $\theta=180°$时完全不润湿，$\cos\theta=-1$，$\Delta G_s^*=\Delta G^*$。

可见，接触角越小的核化剂，越有利于核的生成。

不均匀成核的速率公式和均匀成核的速率公式十分相似。只是在指数中以 ΔG_s^* 代替 ΔG^*，以和固体接触单位面积的分子数 n_S^0 代替 n_0，即

$$I_S = n_S^0\nu_0\exp\left(-\frac{\in}{KT}\right)\cdot\exp\left(-\frac{\Delta G_s^*}{KT}\right) \qquad (2\text{-}3\text{-}17)$$

二、晶体长大速率

晶核形成后，在一定过冷度的条件下，晶体要长大，其速率取决于原子从熔体向晶核界面扩散和反方向扩散之差。设界面液体侧中一个原子的自由焓为 G_l，晶核一侧中原子的自由焓为 G_c，液体转变成晶体的自由焓变化为 $G_l-G_c=V\Delta g_V$，一个原子从液体通过界面跃迁到晶核所需克服的势垒是$\in$。原子从液相向晶相跃迁速率等于界面的原子数目 s 乘以跃迁频率，因此有：

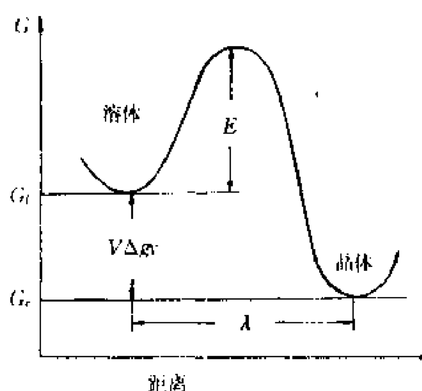


图 2-3-6 从液相迁移一个原子到固相时自由焓变化

$$\frac{dn_{l-c}}{dt} = fs\nu_0\exp\left(-\frac{\in}{KT}\right)$$

从晶相到液相的跃迁速率为：

$$\frac{dn_{l-c}}{dt}=fs\nu_0\exp\left(-\frac{V\Delta g_V+\in}{KT}\right)$$

从液相到晶相跃迁的净速率为：

$$\frac{dn}{dt}=\left(\frac{dn_{l-c}}{dt}-\frac{dn_{c-l}}{dt}\right)$$

$$=fs\nu_0\exp\left(-\frac{\in}{KT}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{V\Delta g_V}{KT}\right)\right]$$

晶体线性生长速率 U 等于单位时间迁移的原子数目除以界面原子数，再乘以原子间距 λ，即：

$$U=\frac{\lambda}{s}\cdot\frac{dn}{dt}$$

$$U=f\lambda\nu_0\exp\left(-\frac{\in}{KT}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{V\Delta g_V}{KT}\right)\right] \tag{2-3-18}$$

式中 f 是附加因子，是指当晶体界面的所有位置不能都有效地附上原子时，能够附上原子的位置所占的分数，其数值取决于生长机构。

根据式(2-3-18)可以分析晶体长大速率随温度的变化规律，在熔点处 $\Delta g_V=0$，所以方括弧内为零，$U=0$；过冷度逐渐增加，Δg_V 的数值也逐渐增加，晶体长大速率 U 也增加。当过冷度过大时，由于温度低，粘度剧增，原子向晶体跃迁所需克服之势垒也变得很大，于是$\exp\left(-\frac{\in}{KT}\right)$项起作用，$U$ 开始下降。下图 2-3-7 的具体例子中也证实了这样的分析。晶体长大过程中要克服的势垒比均匀成核和非均匀成核小得多，因此在较小的过冷度的情况下就已具备有晶体长大的必要条件，而成核却要在较大的过冷度条件下。因此，成核速率和晶体长大速率与温度的关系往往按图 2-3-8 所示。晶体长大是在有稳定晶核的前提下才能进行，因此可以得出一条规律：两曲线重叠的区域（在图 2-3-8 中的阴影区）愈大，则该种熔体在冷却时愈容易析晶，而两曲线重叠的区域愈小，则不易析晶，容易得到均匀的玻璃。调整两曲线的位置，对微晶玻璃的制作有很大作用。

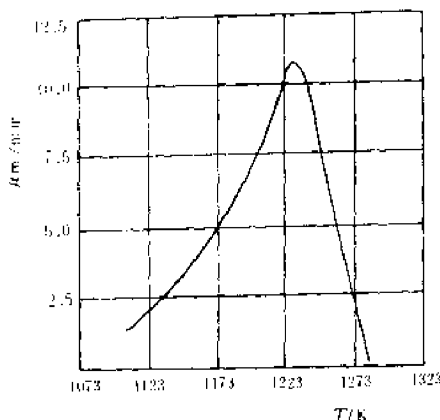


图 2-3-7　Na_2O-CaO-SiO_2 玻璃结晶生长速率与温度的关系。

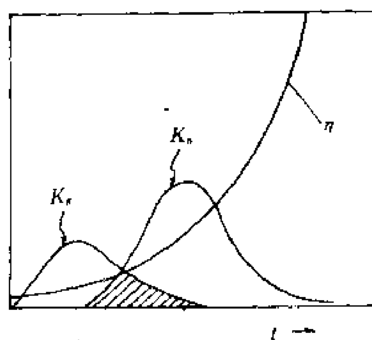


图 2-3-8　晶核产生速率 K_v 和晶体长大速率 K_u 与温度的关系。

三、分相与旋节分解（或称不稳分解）

在第一篇讨论二元相图中，提到了二液分层与玻璃的分相失透，对分相已有初步了解，这里将比较深入地讨论分相的概念和本质。根据相图的基本知识，熔体在冷却过程中经过液相线

之上的二液不混溶区(通常称为稳定的不混溶区)分解成两个液相在某一温度下平衡时,从热力学的观点看是稳定的,即在此温度下不管保温多长时间,它们都能稳定存在。而当二液不混溶区在液相线之下时(图 1-2-47 第三种情况),熔体按平衡过程冷却,体系根本不会出现两液相,只有结晶相。若把在液相线温度以上的熔体急速冷却形成过冷液体(玻璃),经过不混溶区保温或冷却速度适当放慢,此时才有可能分出两个液相(当然,冷却到室温再加热到不混溶区进行热处理也可得到相分离的效果)。显然在低于转化温度时分离的两个液相实际上是两个玻璃相,这就造成了玻璃的化学不均匀性。同时要提醒注意的是保温时间不能很长,因为太长了又要出现热力学平衡的结晶相。我们是在这样的意义上说在液相线下存在的液相不混溶区是亚稳不混溶区。

至此,可以给玻璃分相现象进行比较确切的描述:在某些二元或多元系统中,在一定的温度和组成范围内存在着两种不同组成的不混溶的液相,当这个区域在液相线之上时为稳定不混溶区,在液相线之下时为亚稳不混溶区,这种现象称液-液不混溶性。在熔体冷却过程中进入液相不混溶区,由一均匀的液相分离为两个液相的过程称为相分离过程,简称分相过程。这种相分离过程是使玻璃出现化学不均匀结构的主要原因,而且对玻璃性质有很大影响。

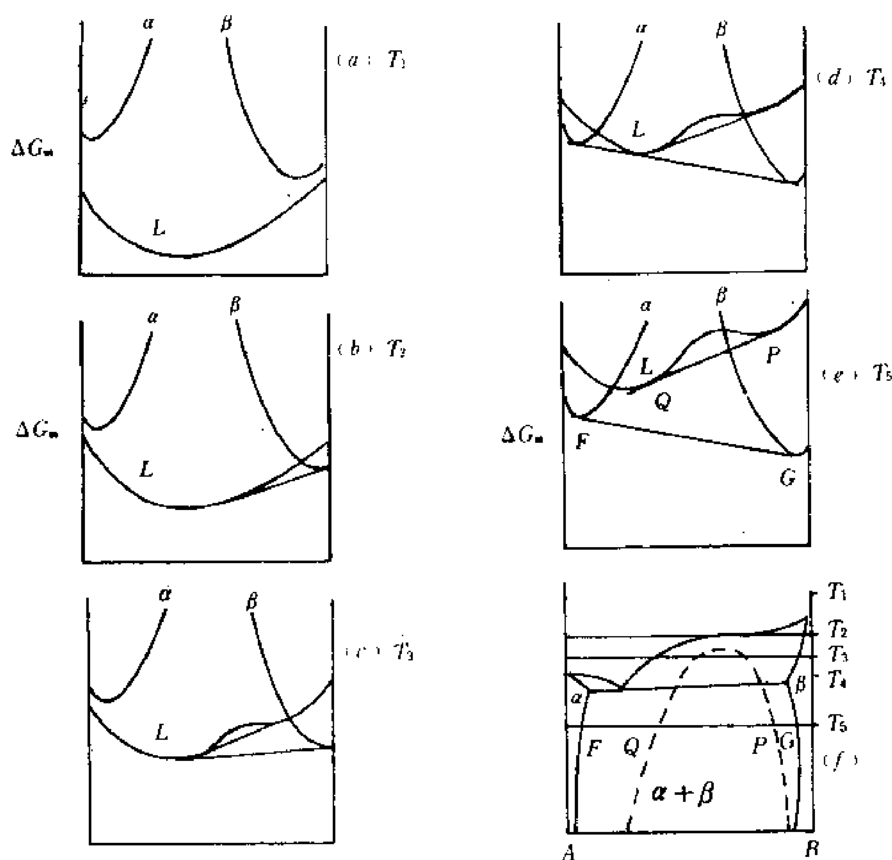


图 2-3-9

在二元相图的热力学推导中,我们讨论过混合自由焓-组成图与相图的关系,并用热力学的方法证明了在混合自由焓-组成曲线上出现驼峰之后原先均匀的固溶体将倾向于分裂成二相,这二相的组成可由公共切线的切点来确定,相图中将出现固溶体不混溶区。如果在液相的混合自由焓-组成曲线上出现了驼峰,则相应的相图中就会有液-液不混溶区出现。图 2-3-9 所

示的就是一个很典型的例子，读者应注意到该图与图 1-2-78 之间的差别。在图 1-2-78 中驼峰是在固相的混合自由焓-组成曲线中出现，分相后的两相是热力学平衡的两个稳定固溶体结晶相。而在图 2-3-9 中分相后是两个亚稳的玻璃相，其组成也用公切线的方法求得如图中 T_S 温度下的 Q、P 两点，在 T_S 温度下若长期保温则得到两个稳定的固溶体结晶相，其组成是 F、G。

对于在液相线下出现的亚稳不混溶区上的平衡关系，曾经有过一些争议，争论的焦点是相律在此是否适用。在二元系统等压情况下相律是 $f=2-\phi+1$，相数 ϕ 至多是 3，此时自由度 f 已是零。但是从图 2-3-9 中 T_S 温度下似乎有四相平衡，即 α_F、β_G、l_Q 和 l_P，按此，自由度 f 就成为负数，显然不对。所以 T_S 的条件下真正平衡的两相是 α_F、β_G 两个固溶体结晶相，这二相与亚稳不混溶区中分解出的两个液相 l_Q 和 l_P 并没有平衡关系，相律只适用于真正的热力学平衡体系。至于 l_Q 和 l_P 之间的亚稳平衡也用了热力学的概念如自由焓曲线与公共切线等，这是 Cahn 和 Charles 首先借用来处理非晶态系统的。开始是有非议，只不过现在多数的科学家已接受了这一观点而已。

在液相线下亚稳不混溶区在分相时还可分两种情况：一种是通过成核分相，一种是通过旋节分解分相。这两种分相是由旋节线做为分界线，而旋节线是由各温度下自由焓-组成曲线驼峰中的拐点在相图上对应的轨迹连结而成，如图 2-3-10 所示。通过高等数学的知识可以看出在自由焓-组成曲线的驼峰上最高点及附近的曲线二阶导数$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}$为负值；在最低点及附近的二阶导数$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}$为正值；拐点处$\frac{\partial G}{\partial x}=0$。进一步研究发现，$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}>0$ 或$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}<0$ 可以做为一种判据，用来判断由熔体过冷而形成的过冷液体(或者玻璃相)是亚稳的还是不稳定的。当$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}<0$ 时过冷液是不稳定的，也就是说只要微小的浓度起伏就可导致分相，基本上不需克服任何位垒，这就是所谓旋节分解。当$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}>0$ 时由冷而形成的玻璃相对微小的浓度起伏是亚稳的，也就是说这种情况下分相如同成核，需要克服一定的位垒才能形成稳定的核，从而新相得到扩大，因此把这种分相称为成核。按理说，只要是形成新相就要出现相界面，开始时总应该有一个正的界面自由焓占优势，为什么在旋节分解的情况下，居然可以基本上不需克服任何位垒呢？这就需要对两种分相过程做较深入的说明。图 2-3-11 是成核分相和旋节分解过程浓度的纵剖面图解，图中说明某一系统在成核生长时，由于核的形成，使周围某一组分的浓度降低，因而这一组分即从邻近的高浓度区向这一低浓度区扩散，从而使大于临界尺寸的核长大。在旋节分解时，由于浓度起伏、某一组分在高浓度区的浓度在第二相达到平衡成分之前

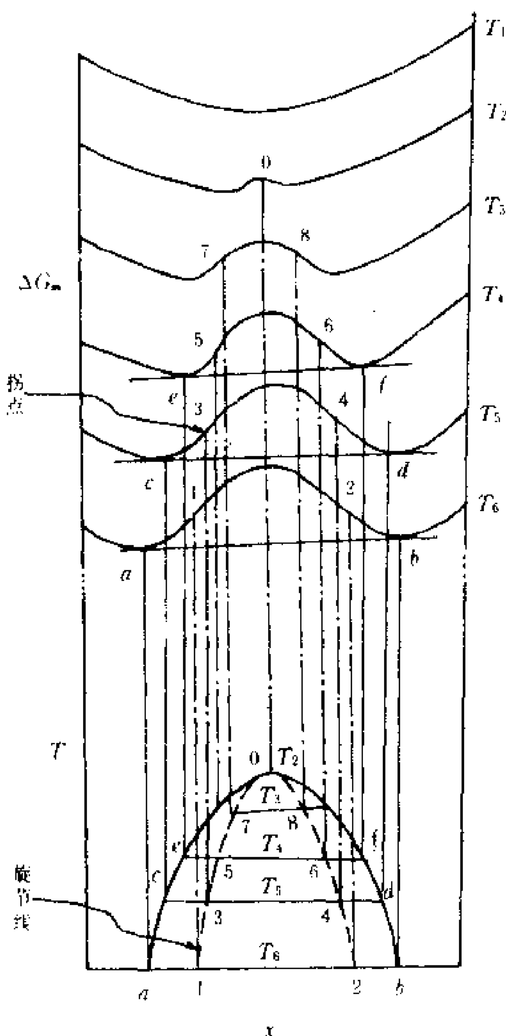


图 2-3-10 旋节线的形成

一直不断升高，而周围浓度一直降低到分相完成后的平衡成分。两种情况的扩散方向如图中箭头所示。显然旋节分解中所发生的扩散是由低浓度区向高浓度区的扩散，有的文献称为负扩散或者叫"爬坡"扩散。当浓度梯度和化学位梯度发生矛盾时，扩散的根本驱动力是化学位梯度。旋节分解中的扩散正居于此种情况。由于两种分相机理不同，因而它们的形貌也不同。在恒温下成核生长，随着时间的变化第二相的成分保持不变。在成核开始时两相就具有明显的界面，因此也必然要产生一个正的界面自由焓，出现一个位垒，只有克服了这一位垒才能继续分相，我们是在这个意义上说在$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}>0$的区域内，那过冷的原始相是亚稳的(应当注意这时所说的"亚稳"与开始所说亚稳不混溶区中的"亚稳"所指内容是不同的)。旋节分解则不然，在平衡未达到之前，随着时间的变化，两相向两个极端成分持续变化，在早期阶段两相界面不明显，最后趋向明显，两相互成高度连接的"蠕虫"状。由于最初阶段两相浓度差别很小，界面自然极模糊，界面自由焓极微弱可以忽略。所以在旋节分解时基本上不需克服任何位垒，只要有微小的浓度起伏就会导致进一步分相，我们是在这样的意义上说在$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}<0$的旋节区内的过冷的原始相是不稳定的。

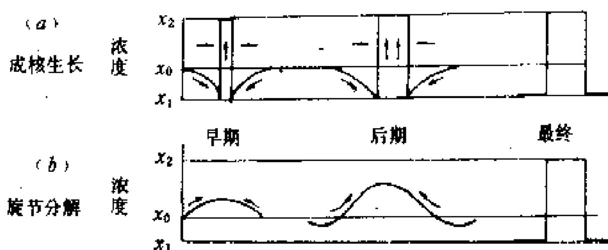


图 2-3-11　浓度剖面演变示意图

还可以从另一角度来说明旋节区内的不稳定现象。在分相区域内，如果原始相中发生浓度起伏，若不均匀部分的浓度x仅很小地偏离x_0时，在dv的范围内自由焓变化Δg对浓度的关系虽然可能很复杂，但只要是一个连续函数就可以按泰劳级数展开，即：

$$g(x)=g(x_0)+\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{x_0}(x-x_0)+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)_{x_0}(x-x_0)^2+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 g}{\partial x^3}\right)_{x_0}(x-x_0)^3+\cdots \tag{2-3-19}$$

如果忽略掉高次项，则有：

$$g(x)=g(x_0)+\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{x_0}(x-x_0)+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)_{x_0}(x-x_0)^2$$

在整个体积内的自由焓变化为：

$$\Delta G=\int_V \Delta g\mathrm{d}v=\int_V\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{x_0}(x-x_0)\mathrm{d}v+\int_V\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)_{x_0}(x-x_0)^2\mathrm{d}v \tag{2-3-20}$$

上式中$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{x_0}$是一个具体数字，就是自由焓-组成曲线在$x_0$那一点上的斜率，在$x_0$确定后，它不是一个变量，所以可提到积分号外。又有$\int_V(C-C_0)\mathrm{d}v=0$，所以有：

$$\Delta G=\int_V\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)_{x_0}(x-x_0)^2\mathrm{d}v \tag{2-3-21}$$

此式说明，只有$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)_{x_0}<0$时体系发生微小起伏，自由焓是下降的。也就是$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)_{x_0}<0$时对组成的微小起伏是不稳定的。

为什么有$\int_V(x-x_0)\mathrm{d}v=0$？由于起伏一定是成对的，所以在一维方向上总和为零，即：

$$\lim_{\Delta l\to 0}\sum_n(x-x_0)\Delta l=\int_l(x-x_0)\mathrm{d}l=0$$

由于玻璃是各向同性,所以在三维方向上的情况相同。于是有:

$$\int_V (x - x_0)dv = 0$$

从结构化学的角度分析分相现象,主要是从熔体中不同阳离子的键强差值来解释,认为熔体中存在场强差值愈小的两种阳离子,则愈容易分相。这可以这样来理解:例如玻璃熔体中有 Si^{4+} 和 Na^{1+} 两种阳离子,它们之间的键强差值较大,熔体中的氧离子皆被 Si^{4+} 争夺到自己周围,Na^{1+} 只能起填充大空隙的配角作用。这样的熔体不混溶现象就弱,在液相线上没有稳定的不混溶区(见图 1-2-62),在液相线下亚稳不混溶区也很小(图 1-2-63)。如果在熔体中是 Si^{4+} 和 Ti^{4+} 两种阳离子,键强差值很小,争夺氧离子的能力几乎势均力敌,在熔体中就要出现两种独立的离子聚集体,出现强烈的液相不混溶现象。

第三节 玻璃体

"玻璃"这个词人们都很熟悉,但随着科学技术的发展要对其下一个确切定义却是越来越困难,1945 年 ASTM(美国试验材料学会)下的定义是:"熔化后,冷却到固化状态而没有析晶的无机产物是为玻璃。"到了 1980 年有人提出这个定义"是多余的限制",首先许多有机物也能成为玻璃,其次是形成玻璃不一定都要经过熔融,气相沉积和溅射可得到同样成分,同样性质的非晶态固体,因此,我们在这里不下定义,摆出四个通性,凡是具有这四个通性的物质不论其化学性质如何即为玻璃。

一、玻璃的通性

(1)各向同性。玻璃的物理性质,如热膨胀系数、导热系数、导电性、折射率以及机械性能等在各个方向上都是一致的。这表明它内部质点的随机分布和宏观的均匀状态。

(2)介稳性。在一定的热力学条件下,系统虽然未处于最低能量状态,却处于一种可以较长时间存在的状态,则称为处于介稳状态。当熔体冷却成玻璃体时就并未处于能量最低状态(见图 2-3-12),它能较长时间在低温下保留高温时的结构而不变化,因而称为介稳态或者说具有介稳的性质。从热力学观点看,玻璃态有自发转变为晶体的趋势。但事实上,很多玻璃在常温下经数百年之久仍未结晶,这是由于在常温下,玻璃的粘度非常大,使得自发转变为晶体变的很困难,或者说转变速率非常小,也就是说从动力学的观点看,它又是稳定的。

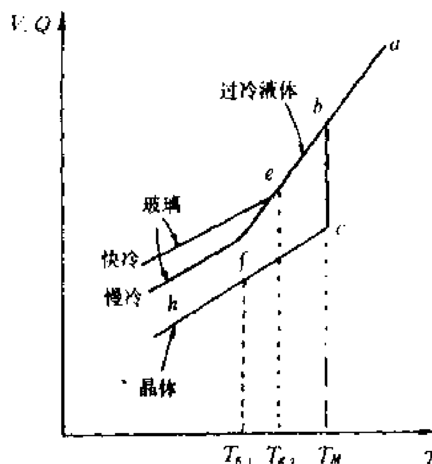


图 2-3-12 物质体积与内能随温度变化示意图

(3)由熔融态向玻璃态转化过程是可逆的与渐变的。

熔融体冷却时,若是出现析晶,则由于出现新相、内能、体积及其它一些性能都发生突变,整个曲线在 T_M 处出现不连续,如图 2-3-12 中由 b 至 c 的变化。若是向玻璃转变,当熔体冷却到 T_M 时,体积、内能不发生异常变化,而是沿着 be 变为过冷液体,当达到 f 点时(对应温度 T_{g1}),熔体开始固化,这时的温度称为玻璃形成温度或称脆性温度,对应粘度已达 10^{12}Pa·s、继续冷却,曲线出现弯曲,fh 一段的斜率比以前小了一些,但整个曲线是连续变

化的。若把粘度为 10^8Pa·s 对应的温度 T_f 称为玻璃软化温度，玻璃加热到此温度即软化，高于此温度玻璃就呈现液态的一般性质，T_g—T_f 的温度范围称为玻璃转变范围。显然向玻璃体转变过程是在较宽广范围内完成的，随着温度下降，熔体的粘度越来越大，最后形成固态的玻璃，其间没有新相出现。相反，由玻璃加热变为熔体的过程也是渐变的，因此具有可逆性。玻璃体没有固定的熔点，只有一个从软化温度到脆性温度的范围，在这个范围内玻璃由塑性变形转为弹性变形。值得提出的是，不同玻璃成分用同一冷却速度，T_g 一般会有差别，同一种玻璃，以不同冷却速度冷却得到的 T_g 也会不同，如图 2-3-12T_{g1}和 T_{g2}就是属于此种情况。但不管脆性温度 T_g 如何变化，对应的粘度值却是不变的，均为 10^{12} Pa·s。

一些非熔融法制得的新型玻璃如气相沉积方法制备的 Si 无定形薄膜或急速淬火形成的无定形金属膜，在再次加热到液态前就会产生析晶的相变。虽然它们在结构上也属于玻璃态，但在宏观特性上与传统玻璃有一定差别，故而通常称这类物质为无定形物。

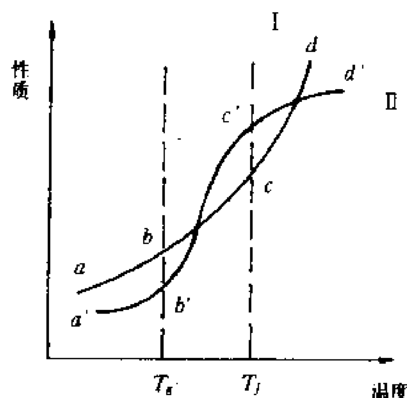


图 2-3-13　玻璃性质随温度的变化

(4)物理、化学性质随温度变化的连续性。玻璃体由熔融状态冷却转变为机械固态，或者加热的相反转变过程，其物理化学性质的变化是连续的。图 2-3-13 表示玻璃性质随温度变化的情况，电导、比容、粘度等按曲线 I 变化，热容、膨胀系数、密度、折射率等按曲线 II 变化。从图中可看到曲线可划分为三部分：

$ab(a'b')$——低温部分，几乎呈直线关系；

$cd(c'd')$——高温部分，也几乎呈直线关系；

$bc(b'c')$——中温部分，在这个范围内玻璃的物理化学性质变化虽然有连续性，但变化剧烈，并不呈直线关系。T_g 是玻璃的脆性温度，由于在该温度时，可以消除玻璃制品应不均匀冷却而产生的内应力，因而也称为退火上限。对于一般工业玻璃(如钠硅酸盐玻璃)T_g 约为 773K。T_f 称为玻璃软化温度，在该温度下玻璃可以拉制成丝。T_g-T_f 的温度范围称为反常间距，这两个温度对于控制玻璃的物理性质有重要意义。

二、玻璃的形成

1. 形成玻璃的动力学因素

前面已提到，物质的结晶过程决定于晶核生成速率和晶体生长速率，并且这两个速率均与过冷度有关。如果成核速率与生长速率的极大值所处的温度范围很靠近，熔体易析晶而不易形成玻璃。反之，熔体就易形成玻璃而不易析晶。现代技术已证实只要冷却速率足够快，在各类材料中都可有玻璃体形成。因而，从动力学角度研究各类不同组成的熔体以多快的冷却速率才能避免析晶而形成玻璃，是很有实际意义的。

乌尔曼(Uhlmann)认为判断一种物质能否形成玻璃，首先应确定玻璃中可以检测到的晶体的最小体积，然后再考虑熔体究竟需要多快的冷却速率才能防止这一结晶量的产生，从而获得检测上合格的玻璃。实验证明：当晶体混乱地分布于熔体中时，晶体的体积分数(晶体体积/玻璃总体积即 V^β/V)为 10^{-6}时，刚好为仪器可探测出来的浓度。根据相变动力学理论，晶体体积分数可按下式求出：

$$\frac{V^\beta}{V}=\frac{\pi}{3}IU^3t^4 \qquad (2\text{-}3\text{-}22)$$

式中：V^{β}——析出晶体体积；V——熔体体积；I——成核速率，U——生长速率；t——时间。

在均匀成核的条件下，为避免出现 10^{-6} 体积分数的晶体，可以从方程(2-3-22)通过绘制 3T（Time—Temperature—Transformation）图来估算必须采用的冷却速率。绘制这种图，首先选择一个特定的结晶分数，在一系列温度下计算成核速率(2-3-9)、生长速率(2-3-18)。把计算得到的 I、U 代入(2-3-22)式求出对应的时间 t。用过冷度为纵坐标，冷却时间 t 为横坐标作出 3T 图(见图 2-3-14)由于过冷度(可以认为是结晶驱动力)随温度降低而增加，原子迁移率随温度降低而降低(粘度增加)，因而必然出现如图 2-3-14 中三条曲线的形状，曲线头部的顶点对应了析出晶体体积分数为 10^{-6} 时的最短时间。显然 3T 曲线凸面部分外围是一定过冷度下形成玻璃体和区域。

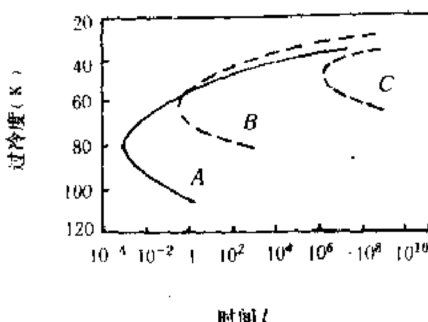


图 2-3-14　析晶体积分数为 10^{-6} 时具有不同熔点物质的 3T 曲线，A、B、C 为具有不同熔点的 3 种物质。

对于不同的材料，曲线位置不同，如图 2-3-14 中的 A、B、C 曲线，若以 dT/dt 表示冷却速率，T_n 和 t_n 表示 3T 曲线头部三点的温度和时间，ΔT_n 表示过冷度($\Delta T_n = T_M - T_n$)，则在晶体体积分数为 10^{-6} 时计算得到的临界冷却速率是

$$dT/dt \approx \Delta T_n / t_n \qquad (2\text{-}3\text{-}22)$$

这个临界冷却速率可以用来比较不同物质形成玻璃的能力，若临界冷却速率大，则形成玻璃困难，而析晶容易。

2. 形成玻璃的结晶化学因素

①键型。一般地说具有极性共价键或金属共价键(指金属键向共价键过渡的混合键)的化合物才能生成玻璃。

离子键化合物在熔融状态以正、负离子形式单独存在。因此在凝固点附近熔体粘度不大，加上离子键化合物一般配位数大，且离子键作用范围大，无方向性，离子相遇组成晶格的几率较高，所以冷却时很容易析晶而难形成玻璃。

金属键物质，由于金属键无方向性和饱和性，并且配位数高，原子相遇组成晶格的几率最大，也难以形成玻璃。

纯粹共价键化合物大部分为分子结构。在分子内部原子以共价键相联系，而作用于分子间的是范德华引力，由于范氏键无方向性，一般在冷却过程中质点易进入点阵而构成分子晶格，仍不易形成玻璃。

离子键向共价键过渡的混合键称为极性共价键，由于强烈的极化作用，化学键具有方向性和饱和性的趋势，在能量上有利于形成一种低配位数负离子团构造如 $[SiO_4]^{4-}$、$[BO_3]^{3-}$，它们互成层状、键状和架状，在熔融时粘度很大，冷却时分子团聚集形成无规则的网络，因而形成玻璃倾向很大。

②键强。笼统地说极性共价键还不够，为了有一个定量的尺度，孙光汉[5]首先于 1947 年提出可以用元素与氧结合的单键能大小来判断氧化物能否生成玻璃。所谓单键能，就是将某种化合物的配位数除该种化合物的分解能。各种氧化物的单键能数值列于表 2-3-2。

表 2-3-2

元素	原子价	MO_x 的分解能 E kJ	配位数	M—O 单键能 kJ	类型	元素	原子价	MO_x 的分解能 E kJ	配位数	M—O 单键能 kJ	类型
B	3	1490	3	498	网络形成体	Na	1	502	6	84	网络变性体
	3		4	372		K	1	481	9	54	
Si	4	1770	4	444		Ca	2	1075	8	134	
Ge	4	1803	4	452		Mg	2	929	6	155	
P	5	1849	4	464～368		Ba	2	1088	8	136	
V	5	1879	4	468～376		Zn	2	602	4	151	
As	5	1460	4	363～292		Pb	2	606	4	151	
Sb	5	1418	4	364～359		Li	1	602	4	151	
Zr	4	2029	6	339		Sc	3	1515	6	253	
Zn	2	602	2	301	中间体	La	3	1695	7	242	
Pb	2	606	2	305		Y	3	1669	8	209	
Al	3	1504	6	249		Sn	4	1164	6	193	
Be	2	1046	4	263		Ga	3	1121	6	188	
Zr	4	2030	8	254		Rb	1	481	10	48	
Cd	2	497	2	250		Cs	1	476	12	40	

注:此表数据摘自 K. H. Sum. J. Soc. Glass. Tech 31. 1947. 245. 将其中千卡转换为当前国际通用单位 kJ.
(1 千卡=4. 184kJ)

根据单键能的大小,可将不同氧化物分成三类:

(i)玻璃网络形成体(正离子为网络形成离子),其单键强度>335kJ/mol,这类氧化物能单独形成玻璃。

(ii)网络变性体(正离子称为网络变性离子),其单键强度<250kJ/mol,这类氧化物不能形成玻璃(指一般工艺条件),但能改变网络结构,从而使玻璃性质改变。

(iii)中间体(正离子称为中间离子),其作用介于玻璃形成体和网络变性体两者之间。

孙光汉提出的键强因素揭示了化学键性质的一个重要方面。从表 2-3-2 可以看到,凡是网络形成离子,都具有较强的极化本领,与氧之间形成极性共价键,氧化物熔体中配位多面体能否以负离子团存在而不分解成相应的个别离子,主要与正离子和氧形成键的键强密切相关。键强愈强的氧化物熔融后负离子团也愈牢固,键的破坏与重新组合也愈困难,成核位垒也愈高,故不易析晶而易形成玻璃。

三、玻璃结构

玻璃结构是指玻璃中质点在空间的几何配置、有序程度及它们彼此间的结合状态。由于玻璃结构的复杂性,与晶体结构相比,玻璃结构理论发展缓慢。人们虽然运用众多的研究方法从各个方面揭示玻璃结构,但至今仍不能取得完全统一的认识。

玻璃结构的近代理论按时间顺序大致分为以下四个阶段。

1921 年苏联学者列别捷夫提出了关于玻璃结构的“晶子假说”,他是在研究光学玻璃退火中发现玻璃折射率随温度变化曲线在 793～863K 之间折射率突然变小这一实验基础上提出的(见图 2-3-15),由于这现象对不同玻璃都有一定普遍性,因此被解释为玻璃中存在石英的“晶子”,这个范围正好和 β-石英—α-石英的多晶转变温度相符合。晶子学说基本要点是:玻璃是由无数“晶子”组成的。所谓晶子不同于一般的微晶而是带有点阵变形的有序排列区域,它们分散在无定形物质中,并且从晶子区到无定形区的过渡是逐步完成的,两者并无明显界线。这

个学说显然是认为玻璃不是完全均匀的无定形物质，而是有不均匀的区域。这种不均匀性属于物理不均匀性，即只是在结构排列上的差别。

1932年柴哈里阿森(Zachariasen)根据结晶化学的概念提出了无规则网络假说。他认为：凡是成为玻璃态的物质与相应的晶体结构一样，也是由一个三度空间网络所构成，这种网络是离子多面体构筑起来的。晶体结构网是由多面体无数次有规律重复而构成，而玻璃中结构多面体重复没有规律性。

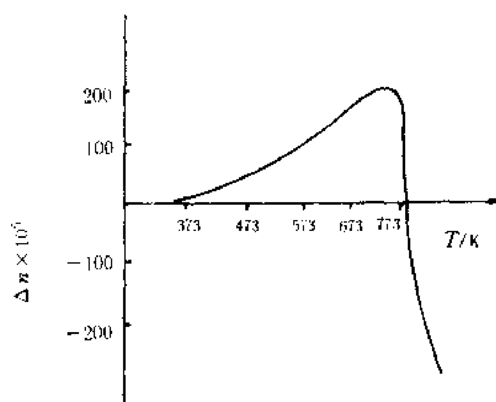


图 2-3-15 硅酸盐玻璃折射率和温度的变化曲线。

在无机氧化物所组成的玻璃中，网络是由氧离子多面体结构连接而成，多面体中心是被网络形成离子所占有，氧离子有桥氧离子和非桥氧离子两种。网络中过剩的负电荷则由网络变性离子插入网络间隙中来补偿，其二度空间示意图如2-3-16所示。柴哈里阿森的理论得到互伦(B. E. warren)对玻璃的X射线衍射光谱一系列研究的证实。瓦伦利用X射线小角衍射技术，证实在石英玻璃中没有小角度散射，也就是说没有不连续的粒子。他又用傅立叶分析法将实验获得的衍射强度曲线换算成围绕某一原子的径向分布曲线，从而证实在每个Si^{4+}的配位数为4.3。网络学说强调了玻璃中多面体构成的三维网络的均匀性、连续性及无序性。

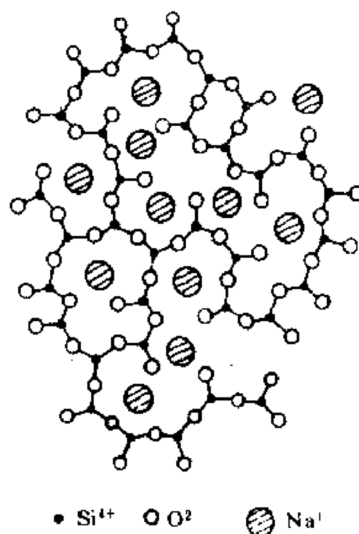


图 2-3-16 钠硅玻璃结构示意图

随着研究的深入，两个学说都存在问题。晶子学说与无序网络学说相比，揭示了玻璃微不均匀性及近程有序方面的特征，但有一系列重要的问题尚未得到解决。第一，对玻璃中"晶子"的大小与数量尚有异议。晶子大小根据许多学者估计波动在0.7～2.0nm之间，含量只占10%～20%。0.7～2.0nm只相当于2～4个多面体作规则排列，而且还有较大的变形，所以不能过分夸大晶子在玻璃中的作用和对性质的影响。第二，晶子的化学成分还没有得到合理的确定。不规则网络学说在玻璃的各向同性、内部性质的均匀性与随成分改变时玻璃性质变化的连续性等基本特性上得到反映。但是由于玻璃结构不均匀性的资料的增加，迫使人们也要重新审核这一学说的观点。

目前已渡过了激烈争论的阶段，并且在辩论的过程中，各学说有力方面和不足方面得到查清，各基本概念得到发展和修改。例如晶子的概念转变成有序性最大的区域，这些区域彼此用自已的外沿被极度扭歪的部分连结成为一种连续的网络。而网络学说把玻璃作为无序网络描述仅是平均统计性的景象。由于晶子外沿边界完全不确定，讨论晶子占据玻璃总体积的份额就成为无意义了。

1953年第二届全苏玻璃结构会议上统一了两个学派，即认为："玻璃是具有近程有序区域(晶子)的无定形物质"。这里肯定了玻璃是不均匀的无定形物质，但不均匀结构的程度和特征仍然是研究玻璃结构的基本问题之一。

不论是晶子学说还是网络学说，都没有明确指出玻璃结构的化学不均匀性。玻璃结构中存

在着化学不均匀性是在研究Na_2O-B_2O_3-SiO_2玻璃中认识到的。对于x_{SiO_2}为60%～80%，$x_{B_2O_3}$为20%～35%，x_{Na_2O}<10%的玻璃在经一定条件的热处理之后，可分相成含SiO_2较多与含硼酸钠较多的二个玻璃相。经过酸的腐蚀作用，含硼酸钠的部分被腐蚀掉，留下96%氧化硅的蜂窝状母体，这种母体中的通道直径为几十纳米，形成多孔玻璃。再把这种母体在高温1273K热处理后，便可以烧结成清澈的高硅氧玻璃。从而可以无须达到制备熔融石英所需要的高温(2073K以上)就可生产出类似熔融石英的玻璃。

随后有一系列著名的研究人员，经过一段研究之后，否认多孔玻璃和起始玻璃结构之间有直接连系。也就是说不认为是由于玻璃中存在有两种化学成分不同的玻璃相，而是认为当酸浸沥时气孔形成是在酸对充分均匀初始玻璃的作用发生的。争论到1959年才停止。这是因为1958～1959年Poriai[5]等人得到起始钠硼硅酸盐玻璃的首批X射线小角散射的衍射图样(见图2-3-17)，这是这种玻璃化学不均匀结构的首批直接证据。物理学家Poriai在1959年非晶体固体物理国际会议上展示了这张衍射图，以致使主要论敌之一Н. В. Белов贝洛夫也承认存在有化学上不均匀结构。

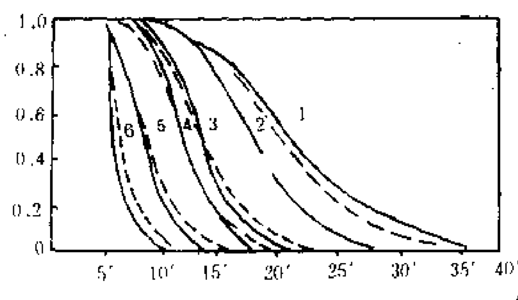


图 2-3-17　Na_2O-B_2O_3-SiO_2玻璃X射线小角衍射曲线

实线——未经酸处理的原始玻璃

虚线——多孔玻璃

此后关于钠硼硅酸盐玻璃的争论转移至另一方面，即化学不均匀结构是钠硼硅玻璃所特有的？还是一种潜藏在通常玻璃中的玻璃模型？1960年Фогелем发现关于氟铍酸盐玻璃的化学不均匀性结构。1961年Андреев借助于同样的X射线小角衍射的方法证明某些复杂玻璃的化学不均匀性。这些研究使得化学不均匀性是玻璃结构模型的一个重要方面这样一个观点得到加强，从这时起在根本上改变了玻璃状态研究人员关于玻璃化学不均匀性结构问题的态度，玻璃结构理论的研究上升到了一个新的水平。

最后讨论一下关于玻璃的四个基本结构参数。为了表示硅酸盐网络结构特征和便于比较玻璃的物理性质采用以下四个基本结构参数：

X——每个多面体中非桥氧离子的平均数；

Y——每个多面体中桥氧离子平均数；

Z——每个多面体中氧离子平均总数；

R——玻璃中氧离子总数与网络形成离子总数之比。

这些参数之间存在着两个简单的关系：

$$X + Y = Z; \quad X + \frac{1}{2}Y = R$$

即

$$X = 2R - Z; \quad Y = 2Z - 2R \tag{2-3-23}$$

举例说明：

(i)石英玻璃，$Z=4$；$R=\frac{O}{Si}=\frac{2}{1}=2$，求得$X=0$，$Y=4$。

(ii)$x_{Na_2O}=10\%$；$x_{CaO}=18\%$；　$x_{SiO_2}=72\%$组成的玻璃：$Z=4$；

$$R = \frac{O}{Si} = \frac{10 + 18 + 72 \times 2}{72} = 2.39; \quad X = 2R - 4 = 0.78;$$

$$Y = 4 - X = 4 - 0.78 = 3.22$$

参考文献

〔1〕Weyl. W. A. *The Costitution of Glasses*. Vol. I. John Wiley. Inc New York. London, 1962.

〔2〕Frenkel. J. *Kinetic Theory of Liquids*. Oxford. Clarendon Press, 1946.

〔3〕Stewart. G. W. *Amer. J. Physics*, 12(1944): 321--324.

〔4〕P. 贝尔塔等著,侯立松等译．玻璃物理化学导论．中国建筑工业出版社,1983.

〔5〕干福熹．光学玻璃．科学出版社,1960.

〔6〕浙江大学等．硅酸盐物理化学．中国建筑工业出版社,1980年.

〔7〕W. 福格尔著．玻璃化学．轻工出版社,1988.

习　题

1. 简述熔体结构聚合物理论的要点。
2. 一价碱金属离子降低硅酸盐熔体粘度的道理是什么?
3. CaF_2、LiF 降低熔体粘度(硅酸盐或硼酸盐熔体)的道理?
4. 比较深入了解一种测熔体粘度及表面张力的方法。要达到自己确定设备,自己能安装,自行分析误差来源,最后测出可靠的数据的水平。
5. 玻璃形成过程中的动力学因素是什么? 结晶化学因素是什么? 简要叙述。
6. 自己查阅资料总结玻璃结构理论的演变和进展。
7. 玻璃的组成是 $w_{Na_2O}=0.12$, $w_{CaO}=0.14$, $w_{SiO_2}=0.74$,计算非桥氧分数。
8. 以下三种物质,哪个最容易形成玻璃? 哪个最不容易形成玻璃,为什么?

   $Na_2O \cdot 2SiO_2$　　$Na_2O \cdot SiO_2$　　NaCl

第四章 胶　体

在玻璃工业中胶体着色、单晶生长中凝胶法生长、陶瓷工业中泥浆及可塑泥料的性能等都涉及到与胶体状态有关的知识，本章着重讨论陶瓷工业中的粘土-水系统。陶瓷工业中的泥浆和泥料皆属于粘土-水系统，从胶体化学的角度按被分散颗粒度大小看，粘土-水系统是属于悬浮液和粗分散系统。

第一节　粘土质点的带电理论及ζ-电位

一、带电理论

利用电泳实验可以发现粘土质点是带电的，而且常常是带负电。和一般胶体系统一样，粘土质点在水中形成胶团，同样具有ζ-电位(即动电位)。

1. 永久负电荷

永久负电荷是由于粘土矿物晶格中某些离子和外界离子置换后产生的，如硅氧四面体中4价的硅被3价的铝所置换，或者铝氧八面体中3价的铝被2价的镁、铁等所置换，就产生了过剩的负电荷，这种负电荷的数量决定于晶格中离子置换的数量。永久负电荷在蒙脱石、伊利石、蛭石中是很常见的。高岭石根据化学组成推算出的结构式，其晶胞内的电荷是平衡的，因此开始人们认为它不具有永久负电荷。近年来发现高岭石存在着铝对硅的同晶置换现象，由此必产生永久负电荷，有人甚至测出了具体数值。

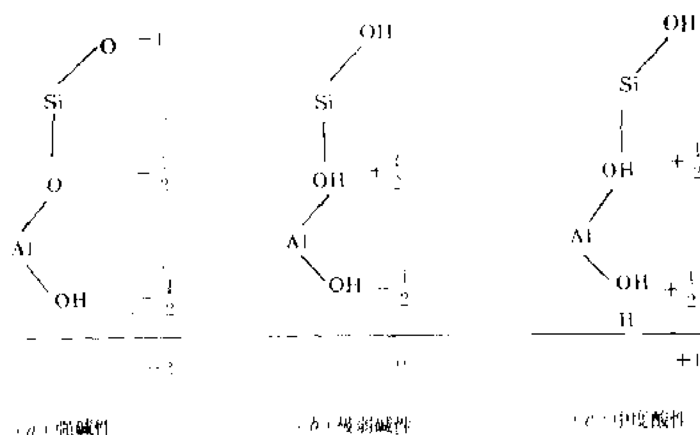
粘土颗粒的永久负电荷大部分分布在层状铝硅酸盐的板面上，这种电荷所吸附的阳离子是可交换的，是以静电力保持的。

2. 可变电荷

可变电荷的数量随介质的pH值而改变。对于像高岭石那样的层状铝硅酸盐产生可变电荷的原因是这样分析的：1942年Thiessen用电子显微镜的观察证明了高岭石同时带有负电荷和正电荷，以后不少学者应用化学或物理化学的方法，证明高岭石的边面在酸性条件下带有正电荷，认为高岭石是由于裸露在边缘的铝氧八面体在酸性条件下从介质中接受质子而使边面带有正电荷。如图2-4-1所示，高岭石在极弱的碱性条件下，铝氧八面体中的两个氧各与一个氢连接，同时各自以半个键与铝结合。由于其中一个氧同时与硅相连接，所以这个氧带有1/2个正电荷，另外一个与铝连接的氧则带有1/2个负电荷，净结果是边面不带电。当高岭石颗粒处在酸性介质中时，与铝连接的原来带有1/2有负电荷的氧接受一个质子而变成带有1/2个正电荷，这样就使边面共带有一个正电荷。在强碱条件下，由于与硅连接的两个OH基中的H的解离，而使边面共带有2个负电荷。

3. 净电荷

粘土颗粒上正电荷和负电荷(包括永久的和可变负电荷)的代数和，就是粘土颗粒的净电荷。显然从上面分析可知负电荷一般都是多于正电荷，所以除了少数粘土颗粒在较强的酸性条件下可能出现净正电荷外，一般粘土颗粒都带有净负电荷。



(a)强碱性　(b)极弱碱性　(c)中度酸性

图 2-4-1　高岭石边面上的电荷

二、粘土-水系统的动电性质

带电的粘土颗粒分散在水中时，胶体颗粒和液相的界面上就有双电层出现。在电场或其它力场的作用下，固体颗粒对另一相做相对移动时所表现出来的电学性质称为动电性质。

1. 胶体双电层的基本概念

带电胶粒分散在电解质溶液中时，由于静电吸力，在胶粒的周围形成反号电荷的离子层，胶粒表面的电荷与其周围的离子层就构成了胶体的双电层。Gouy 于 1910 年提出，胶粒周围的反号离子并不是分布在同一平面上。因为在溶液中，这些离子的分布不仅决定于离子所受的胶粒表面上的电荷静电吸力，而且也受使离子均匀分布于溶液中热运动的影响。静电吸力使离子趋于靠近胶粒周围，而离子的热运动则使离子有散开的趋势。两种相反的力同时作用的结果，使胶粒周围的反号离子随着与胶粒表面的距离的增加而减少，因此称为扩散双电层。

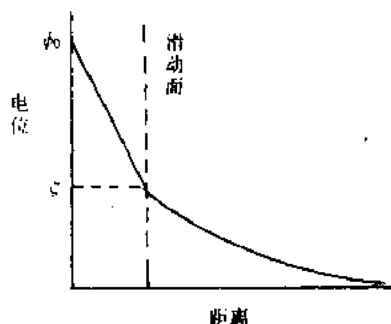


图 2-4-2　Stern 的双电层构造

Stern(1924)考虑了被吸附离子的大小对双电层的影响，提出了较完善的双电层概念。他认为双电层是由密实的内层和扩散状的外层构成，内层是由静电吸力所引起，其厚度决定于吸附离子的大小和电价，内层中的电位是呈直线下降，外层离子成扩散状分布，如图 2-4-2 所示。

2. ζ-电位及其影响因素

当粘土中胶体颗粒受外力而运动时，并不是粘土颗粒单独移动，而是与粘土颗粒与密实的内层(除反向离子外还有牢固结合水)构成胶粒一起移动。这一结合在固相表面上的双电层固定层(或密实的内层)与胶团内的非固定部分与溶液之分界面上的电位，称为胶体的 ζ-电位或动电电位。它表示了胶体双电层的固定层与自由溶液之间的电位降，其大小受到一系列因素的影响。

①电解质浓度。液相中电解质的浓度愈高，则反号离子的浓度愈高，随着溶液中反号离子的增加，双电层的固定层中的反号离子数量也相应地增多。这就使密实内层(或胶粒部分)电位降低得更快，因而在滑动面上表现出来的 ζ-电位也较小，如图 2-4-3 所示。

②离子价数的影响。如果反号离子的价数由原来 1 价变为 2 价，而其它条件不变，则由于

带电的胶粒对单个离子的吸引力加大了一倍，所以反号离子更接近于胶粒表面，使双电层厚度减小。所以，价数高的反号离子使胶粒的 ζ-电位降低得更剧烈，见图 2-4-4。

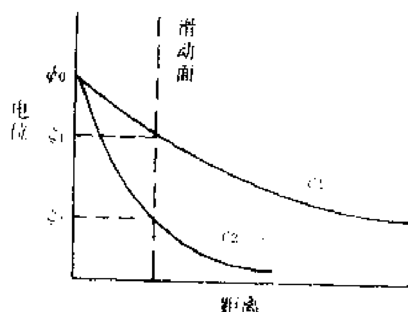


图 2-4-3

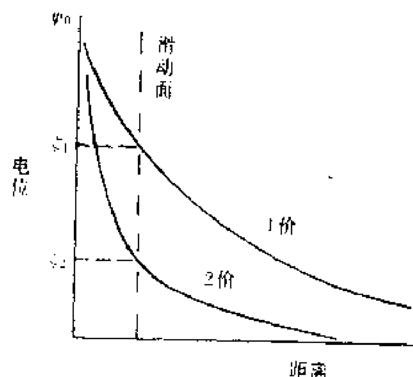
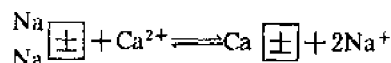


图 2-4-4

第二节　离子交换和胶团中的结合水

一、离子交换

在粘土中的离子交换一般是这样进行的，以 Na-粘土为例：



$$\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\boxed{\pm} + Ca^{2+} \rightleftharpoons Ca\,\boxed{\pm} + 2Na^{+}$$

在这个离子交换反应中，由于必须满足胶体与离子间的电中性，在一个钙离子吸附到胶体上去时，必须有两个被吸附的钠离子转入溶液。对钙离子由溶液转移到胶体上去而言，是离子的吸附过程，而对胶体原来所吸附的钠离子转入溶液而言，则为解吸过程。吸附和解吸的结果，使钙、钠离子相互换位即进行了离子交换。

在粘土-水系统中，引起离子吸附现象的原因很多，各种作用力表现也比较复杂，粘土颗粒表面的带电基团与离子之间以库仑力起主要作用，而与某些大型有机离子之间，则可能诱导力和极性力起较重要的作用。

显然，研究离子交换首先要研究影响离子吸附的因素。

1. 离子的本性

①价数。在粘土-水悬浮液体系中，由于离子吸附主要是固相表面与离子之间静电作用的结果，而静电作用力的大小应服从库仑定律。对于同一固相表面，当环境条件相同时，反号离子的价数愈高，则吸引力愈强，一般称此为离子的吸附亲和力也称离子的吸附能。不同数的离子吸附能次序如下：

$$M^{+} < M^{2+} < M^{3+}$$

Helmy 于 1967 年根据双电层理论推导出，当溶液中含有相同浓度的 1 价、2 价和 3 价阳离子时，胶体主要吸附 3 价离子。

②离子的水化半径

根据 Jenny 和 Keitemeier 的材料，离子的水化半径与离子吸附能的关系如表 2-4-1 所示。

表 2-4-1

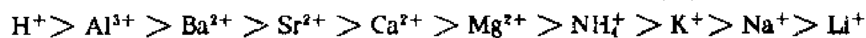
离子	价数	离子半径/nm	离子水化半径/nm	离子吸附能次序
Li	1	0.078	1.003	8
Na	1	0.093	0.790	7
K	1	0.133	0.532	5
NH_4	1	0.143	0.537	6
Rb	1	0.149	0.509	4
H	1	—	—	1
Ca	2	0.106	1.000	2
Mg	2	0.078	1.008	3

离子本身的半径大小可以影响到水化膜的厚度，对于同价的离子，半径愈小，则水化膜愈厚，这是由于半径小的离子对水分子偶极子所表现的电场强度较大所致。价数高的离子其吸附能也高，水化半径也大，如表 2-4-1 中的 Ca 和 Mg。但是 H 是有些例外，这可能与其特殊的化学本性有关。水化半径较大的离子与粘土颗粒表面的距离也大，相应地吸引力就小。

2. 离子大小的适应性（几何效应）

离子的大小与粘土构造的适应性，也是影响离子吸附牢固程度的重要因素之一。如果一个离子的大小正好适合于固相表面的一个交换点，则必然会比一个大小不相适应的离子吸附得更牢一些。例如，钾离子的直径约为 0.27nm，很适于填入层状粘土矿物中氧层的孔穴中，因而可被牢固地吸附。

弄清楚影响吸附的因素，就很容易理解离子交换能力的顺序，即



$$H^+ > Al^{3+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

这一顺序表明当离子浓度相等的水溶液中，位于顺序前面的离子能交换出后面的离子。

二、结合水与粘土胶团

结合水是粘土矿物颗粒与水或水溶液相互作用的产物，具有复杂的物理化学特性。结合水是控制粘土-水系统流动性、塑性、膨胀、收缩、强度、变形等物理及力学性质的一个重要因素，是粘土-水系统中值得研究的中心课题之一。

按照现代观点，粘土-水系统中的水有五种，牢固结合水、弱结合水、渗透吸收结合水、毛细管水和自由水。在含水量较多的情况下，粘土-水系统形成悬浮液，则牢固结合水是存在于粘土胶团的吸附层中，在胶团的扩散层中有弱结合水和渗透结合水，在胶团外存在有自由水，毛细管水与结合水存在的范围是交叉的，也就是说在含水量较少，粘土-水系统形成可塑泥料时，渗透结合水不能充分形成，毛细管水便有可能存在。

图 2-4-5 是粘土胶团中结合水的组构示意图，紧靠在粘土表面的水层是水分子依靠配位，静电和氢键联结，牢固地与颗粒表面结合而成，此层水具有较高的粘滞性和极限剪切应力。而后在离粘土表面稍远处分布着由偶极—偶极相互作用（范德华力）而组成的水化层，由于受力

的结果使水分子以相应的方式定向排列着。这层水与粘土表面连结较弱，但与胶团外的自由水相比较仍有较高的粘性和抗剪强度。

“渗透”吸收结合水是结构水化层转入自由水的过渡层。其上限与粘土颗粒周围充分发育的扩散层相当，但其下限并不与扩散层的下限一致，而要略高一些，见图 2-4-5 中的虚线 AB。

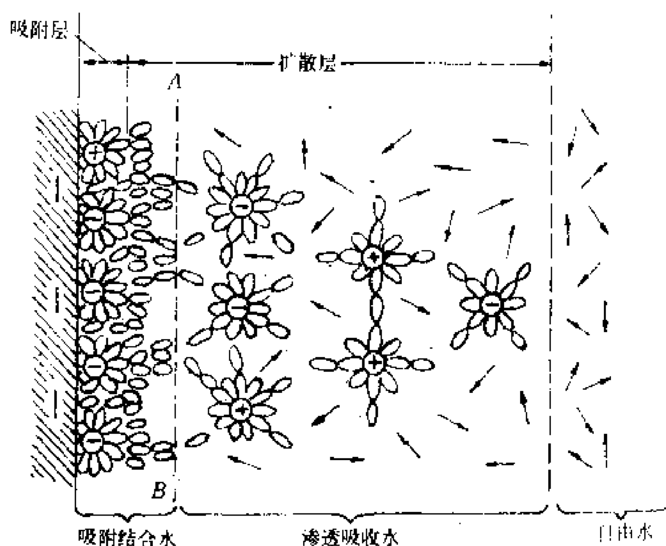


图 2-4-5 粘土结合水组构示意图

下面简要解释一下渗透吸收的概念。比较正式把“渗透”的概念用于粘土-水系统是 70 年代初前苏联学者 P.N. 兹洛切夫斯卡娅等人。他们对在粘土-水系统中出现的“渗透吸收”现象是这样解释的，由于粘土颗粒的表面自由焓或颗粒表面的剩余键阻止表面反号离子在溶液中的扩散，这使胶团中反号离子浓度比胶团外的浓度高，形成浓度梯度。这实际上相当于存在一个允许溶剂(即水)通过而不允许溶质通过的半透膜。利用改变溶液中溶质浓度，可以改变渗透压。这时往往是胶团中 ξ-电位没有明显变化的情况下“渗透”吸收结合水量却发生了较大的变化。

第三节 泥浆流动性和稳定性及泥料的可塑性

一、泥浆流动性和稳定性

陶瓷工业中制备泥浆是工艺学中最复杂的工艺过程之一，其主要技术要求有两个。

(1)在保证足够的流动性的前提下，泥浆应含有尽可能少的水分。

(2)泥浆要求高的稳定性，静置一段时间内不发生聚沉。

为达到上述要求，一般都在泥浆中加入适量的稀释剂(电解质)，如水玻璃、纸浆废液等。

为什么加入稀释剂能起到改善泥浆工艺性能的作用，是经过较长期研究直到 70 年代初才基本清楚。粘土-水系统悬浮液的分散和凝聚不是由于加入释释剂后产生离子交换反应和双电层中扩散层的变化所引起，而是具有更为复杂的性质，与粘土矿物的结晶化学特征，特别是与其表面和侧面断口的特征密切相关。在粘土带电理论中已提到粘土颗粒断口的表面可能持正电或负电，视介质的 pH 值而定。粘土颗粒表面所带电荷的可变性将导致悬浮液粘度，胶粒的电泳运动及粘土颗粒吸附性能等变化。因此，粘土表面由于 pH 值的变化或稀释剂中阴离子的吸附而出现的电荷变性效应才是稀释剂的作用基础。得出这种结论是有充分的实验基础的。首先，向悬液加入少量碱，使 pH 升到 8 至 10，或采用高价阴离子($P_2O_7^{4-}$，$C_2O_4^{2-}$，PO_4^{3-})的盐类都可得到分散良好的效果，也就是使粘土-水悬浮液变的稳定。第二，据 X 光衍射分析证明阴离子的被吸附在粘土颗粒侧断口，而在粘土颗粒的基面上则不出现阴离子吸附。第三，为了使悬浮液稳定所用的电解质的量是少的，这是由于粘粒侧断口的总表面积很小所致。第四，加入电解质时悬液的粘度骤然降低，而胶体颗粒的电泳活动性却增高，这说明粘度的降低并不是由于

ζ 电位降低导致结合水变成自由水的缘故。

根据以上结论和实验事实，我们可以对固定含水量的粘土-水系统中加入电解质后粘度降低稳定性提高的机制分析如下：在自然条件下，粘土颗粒的基面和断口可能持有不同性质的双电层，这使片状的粘土颗粒可能出现边面连接，造成粘土-水悬浮液具有较高的凝聚力和较低的稳定性。加入电解质（可以是碱液的改变 pH 值，也可以是含有高价阴离子团的无机盐类）促使改变其断口的双电层性质，使断口双电层与基面双电层性质一致起来。从而导致斥力增加，粘土颗粒分散，悬浮液稳定，粘度降低。若再增加电解质，使粘土-水系统中阳离子（最好是 1 价）浓度增加，这样改变了原来胶团到自由水之间的阳离子浓度梯度，减小了渗透压，于是一部分"渗透"吸收结合水转变成自由水。悬浮液的流动度进一步增加，当阳离子浓度达到一定程度，ζ-电位有比较大的下降，致使斥力下降。此时片状粘土颗粒之间的范德华引力增加，在一个狭窄的范围内可能会出现触变性。也就是说在静置时，范氏静电引力使片状粘土颗粒成构架结构，稍加震动或搅拌构架破坏。再继续加大阳离子浓度，ζ-电位太小，悬浮液不稳定开始聚沉。

二、泥料可塑性理论

用水混合后的粘土之可塑性，通常是指它在受压力情况下获得这种或那种形状而不发生破裂及裂纹、在外加作用停止后仍然保持该形状的能力。

(1)应力与应变图

当一块粘土泥料受到一个正在增加着的力的作用时，会得到如图 2-4-6 那样的一个应力-应变图。从开始一直到降伏点 a，变形是弹性的。如果应力作用了一个很短的时刻后就被除去，泥料就会恢复原状。然而，如果应力维持一个长的时间，这种复原的能力就要损失若干，这可能是由于水分从受力大的部分向受力低部分移动的缘故。应力继续增加超过降伏点，则产生塑性变形，到达 b 点后泥料开始出现裂纹或破裂。因此，我们可以看到衡量一块泥料可塑性的好坏，有两个重要指标：一是降伏值，二是破裂时达到的延伸量。降伏值过高，而延伸量过小时，成型时费力而且容易破裂。反之，如降伏值过低，成型好的坯料往往由于自重而变形。通常近似地用降伏值和最大延伸量的乘积来评价，在一个一定含水量时这个乘积为最大值时被认为最合适。

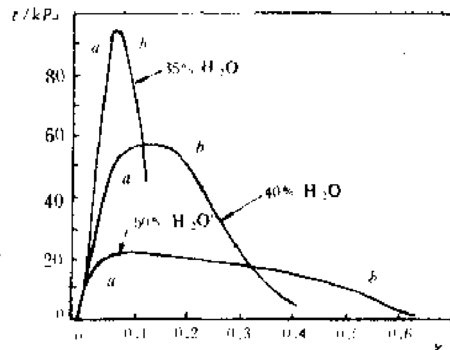


图 2-4-6　一种塑性粘土的剪切应力-应变图

(2)可塑泥料中力的分析

如果把均匀分散的粘土-水悬浮液，在尽可能的质量浓度范围内测量其降伏值并作出图，然后对于同样颗粒的塑性泥块作出同样的图线，并把它们合并在一个坐标图内（如图 2-4-7 所示）。我们可以发现二者的降伏点变化不是连续的，中间有一段间隔，这间隔中的粘土-水系统是陶瓷生产中不能应用的范围。另一方面还可以看到两者的斜率不一样，一个是 3，一个是 6，这说明它们是由不同的规律支配着。在可塑泥料中，斥力仍是带电粘土颗粒之间的静电斥力、但吸力的起因与悬浮液是不同的。

在一块可塑泥料中，平衡时，把颗粒聚集在一起的力正好等于斥力。例如，当一块塑性粘土在透水活塞之间加高压，水从泥块中挤出，颗粒靠拢到它们的斥力与外部压力相平衡的一点。此时如果撤去外压，那么水膜仍保持它们在高压下的厚度。为了把颗粒聚集在一起，这里必然有和撤销了的压力大小相同的某种力可以利用，唯一可利用的力是表面张力。图 2-4-8 示出了

一对高岭土片之间的作用力的情况。这实际上就二板间的液膜，由于表面张力的作用对二板具有拉紧的作用力。这个力的数值是相当可观的，对于 $R=80\mu m$ 的一对粘土片具有的压强是 9×10^2Pa。

应用在这两片高岭石片的理解也可以应用于具有数百万计的颗粒的粘土泥块，水的表面层作用像是一个扯紧了的薄膜，迫使颗粒聚在一起。

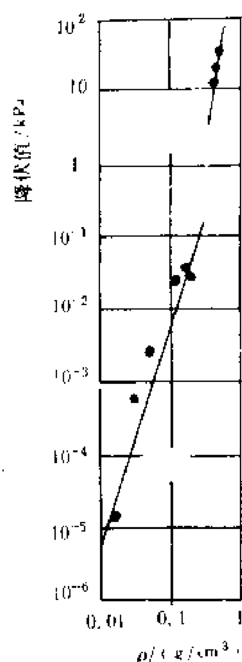


图 2-4-7 粘土的质量浓度与降伏值的关系

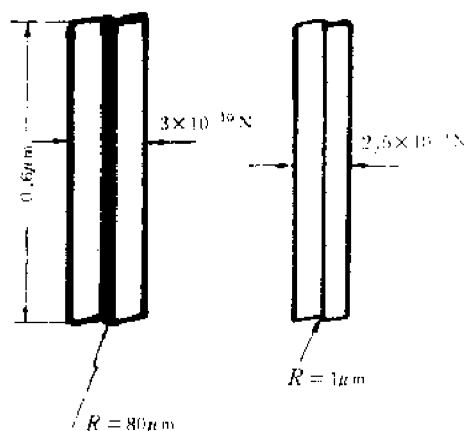


图 2-4-8

总之，一块可塑性较好的泥料，应该有一个适当高的降伏值，在破裂以前又有一个大的延伸量。显然水膜愈薄，由表面张力促使粘土颗粒聚集在一起的作用力也愈大，当然降伏值就愈高。但另一方面，要有较大的延伸量又应有适当厚度的水膜，因为正是由于被水膜润滑了的容易相互滑动的板片状颗粒造成其具有一定延伸量的。

要改善泥料的可塑性，有各种办法如真空处理、陈化、离子交换等，一般都是理论指导和实验双管齐下，才能凑效。

参考文献

〔1〕李生林等译．土中结合水译文集．地质出版社，1982.

〔2〕于天仁等编著．土壤的电化学性质及其研究法．科学出版社，1976.

〔3〕F. H. Norton 著，佟明达译．陶瓷学纲要，1961.

习　题

1. 粘土质点为什么会带电，为什么大部分是带负电？
2. 加入稀释剂影响泥浆流动性和稳定性的机制是什么？
3. 说明泥料可塑性产生的原因，并分析影响泥料可塑性的因素。

第五章　表面、相界和晶界

表面、相界和晶界是无机材料各种聚集状态中特殊的部分，对无机材料的性质有着强烈的影响，对无机材料的制备过程也起着相当大的作用，有时是决定性的作用。因此，这一领域越来越受到人们的关注。

为了讨论方便，先把各名词的确切含意表述如下：

表面，是指物体对真空或与本身的蒸气接触的面。由于绝对的真空并不存在，在许多场合下，把固相与气相，液相与气相之间的分界面都称为表面。

相界，是指结构不同的两块晶体或结构相同而点阵参数不同的两块晶体接合所形成交界面。

晶界，是指同种材料相同结构的两个晶粒之间的边界，也称为晶粒间界。

界面，是一个总的名称，即两个独立体系的相交处，它包括了表面、相界和晶界。

本章将讨论表面现象中的一些重要概念；固体表面结构和表面力；晶界和相界的几种模型；几个重要的界面行为。

第一节　表面现象

在普通物理化学中，表面现象一章已讨论了有关表面的基本知识和基本概念。本节将结合在无机材料制备过程中的应用情况进行简要回顾，加深对基本概念的理解，弄清楚一些重要现象之间的联系和区别。

一、表面张力和表面自由焓

由热力学第一定律有：

$$dU = \delta Q - \delta W = \delta Q - (\delta W_{体} + \delta W_{非})$$

$$\delta Q = TdS, \delta W_{体} = pdV$$

于是：

$$dU = TdS - pdV - \delta W_{非} \quad (2\text{-}5\text{-}1)$$

$$dH = TdS + Vdp - \delta W_{非} \quad (2\text{-}5\text{-}2)$$

$$dF = -SdT - pdV - \delta W_{非} \quad (2\text{-}5\text{-}3)$$

$$dG = -SdT + Vdp - \delta W_{非} \quad (2\text{-}5\text{-}4)$$

若 $\delta W_{非}$ 就是表面功，克服表面张力所做的功应为 $\delta W_{非}$＝力×距离。如图 2-5-1 中，液膜伸长 dx

$$\delta W_{非} = 力 \times 距离 = \gamma \cdot 2l \cdot dx = -\gamma \cdot dA$$

将此结果代入(2-5-4)式有：

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA \quad (2\text{-}5\text{-}5)$$

按照全微分的概念有：

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T}dT + \frac{\partial G}{\partial p}dp + \frac{\partial G}{\partial A}dA \quad (2\text{-}5\text{-}6)$$

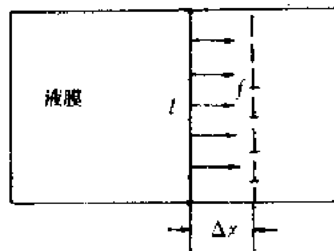


图 2-5-1　液膜伸长

比较上面二式可得：

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p} \tag{2-5-7}$$

同理有：

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V} \tag{2-5-8}$$

上面结果表明，原来我们称之为表面张力的 γ，从热力学的角度来看是指等温、等压条件下单位面积的自由焓（或者相应条件下单位面积的内能、焓、自由能）。表面自由焓是体系自由焓的一部分，只不过这部分自由焓与表面有密切关系。

表面张力和表面自由焓的定义不一样，单位在形式上也不相同，前者是 N/m；后者是 J/m^2。为什么在讨论液体的表面现象时把它们等同起来呢？分析如下：

在等温、等压的条件下（2-5-7）式可写成：

$$\frac{dG}{dA} = \gamma, \quad 即 \quad dG = \gamma dA$$

两边积分：

$$\int dG = \int \gamma dA$$

若 γ 不随面积 A 的变化而变化，可移到积分号外，即

$$G = \gamma A; \gamma = \frac{G}{A} \tag{2-5-9}$$

若把等式左边的 γ 看成是表面张力的符号，上式就表明表面张力是等于单位面积的自由焓。只要等式两边量纲相同，单位面积上自由焓数值可以化成相同数量的单位长度上所受的力。也就是：$J/m^2 = N \cdot m/m^2 = N/m$。

显然，要使表面张力的数值和表面自由焓的数值相同，先决条件是 γ 不随面积 A 的变化而变化，只有液体才能满足此条件。因为一般液体之表面张力或表面自由焓只决定于分子在表面上的排列方式，而液体表面的排列方式，在形状改变之后，能很快地调整恢复原状，或者说表面上分子重新排列所需之时间比体相中切应力张弛所需的时间短得多。在固体的情况下表面张力和表面自由焓是不能混为一谈，对于固体，当形状改变后，表面积发生变化，由于表面分子重新排列相当困难，不能恢复原状。于是表面分子（或离子）排列方式发生变化，表面张力及表面自由焓均变化，γ 就不能提到积分号外，表面张力的数值和表面自由焓的数值就不相同。

对于固体我们可以这样来分析其表面张力与表面自由焓的关系。

根据定义，单位面积的表面自由焓 γ 是形成单位面积时所加之功，而表面张力是使表面伸长一单位时所需之功，以 $\bar{\gamma}$ 表示。二者的区别从图 2-5-2 即可明白。

假设有一块固体的某一表面上，在两上方向上受到同样大小的力拉伸。由于各向异性，在两个方向上的表面张力大小不同，分别用 $\bar{\gamma}_1$ 和 $\bar{\gamma}_2$ 表示，故拉伸量分别为 dx、dy。于是由克服表面张力所做的功为：

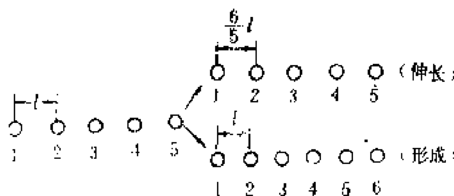


图 2-5-2

$$\delta W_{非} = f dx + f dy = -(\bar{\gamma} dA_1 + \bar{\gamma}_2 dA_2)$$

这一变化将引起该表面的表面自由焓的变化。

$$dG = d(\gamma A) = \gamma dA + A d\gamma$$

在等温、等压的条件下：

$$dG = -SdT + Vdp - \delta W_{非}$$

$$\mathrm{d}G = -\delta W_{\text{非}}$$

于是有：$\bar{\gamma}_1 \mathrm{d}A_1 + \bar{\gamma}_2 \mathrm{d}A_2 = \gamma \mathrm{d}A + A\mathrm{d}\gamma$

对于各向同性固体，则有：

$$\bar{\gamma}(\mathrm{d}A_1 + \mathrm{d}A_2) = \gamma \mathrm{d}A + A\mathrm{d}\gamma$$

$$\bar{\gamma}\,\mathrm{d}A = \gamma \mathrm{d}A + A\mathrm{d}\gamma$$

$$\bar{\gamma} = \gamma + \frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}A} \qquad (2\text{-}5\text{-}10)$$

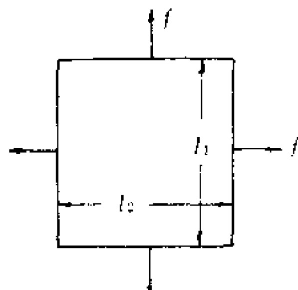


图 2-5-3

从(2-5-10)式又一次可以看出在固体的情况下 $\bar{\gamma}$ 和 γ 不相等仍然是由于 $\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}A} \neq 0$，即 γ 要随面积的变化而改变，而液体中 $\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}A} = 0$，所以 $\bar{\gamma} = \gamma$。

二、弯曲表面的内外压差与弯曲表面上的蒸气压

1. 液滴、液体中的气泡和皂泡的内外压差

在普通物理中已讨论过弯曲表面的内外压差问题。对于凸液面，表面上任一点的表面张力的合力是指向液体内部，使液体内部产生一个附加压强 p_S，因此在平衡时表面内部的压强必大于表面外部的压强，并且：$p_S = \frac{2\gamma}{R}$。对于凹液面，表面上任一点的表面张力之合力是指向液体外部，使液体内部的压强小于外面的压强，且有：$p_S = -\frac{2\gamma}{R}$。对于一个皂泡，由于有两个表面它们的半径几乎相等，所以附加压强 $p_S = \frac{4\gamma}{R}$。

一滴水或一滴水银是凸液面的一个例子，显然平衡时液体内部的压强比外部多 $\frac{2\gamma}{R}$（R 为液滴半径）。在水中的气泡或玻璃液中的气泡都可以是凹液面的例子，按凹液面考虑，在平衡时是液体中气泡内的压强大于周围液体的压强，否则气泡将自动缩小，直至新的平衡。若把高温陶瓷体中孤立的气泡近似地看成是液态中的气泡，那么由于表面张力的作用，相当于有一个 $\frac{2\gamma}{R}$ 的正压力促使气泡自动缩小，推动致密化的进程。

在实际情况经常遇到非球面的弯曲表面，这种表面的内外压差是：$\Delta p = \gamma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$，式中 r_1 和 r_2 分别为非球面弯曲表面的二个主曲率半径。此式证明如下：根据图 2-5-4，在每边长为 ΔL 的任一形状的弯曲面元上取一点 O，通过 O 点的法线作两个相垂直的平面，与弯曲界面分别交于 F_1G_1 与 F_2G_2，交线的曲率半径各为 r_1 与 r_2，以 γ 表示表面张力，则作用在 AB、DE 各边上的力各为 $\Delta f_1 = \gamma\Delta L$。而 Δf_1 沿平行于 $\overline{OC}_1$ 方向的分力 $\Delta f'_1$ 为：

$$\Delta f'_1 = \Delta f_1 \cdot \sin\phi_1 = \gamma\Delta L \cdot \sin\phi_1 \approx \gamma\Delta L\phi_1 = \gamma\Delta L\,\frac{\Delta L/2}{r_1} = \gamma(\Delta L)^2\,\frac{1}{2r_1}$$

同理，由于表面张力作用在 AD、BE 各连上的力各为 $\Delta f_2 = \gamma\Delta L$。这样，由于表面张力而沿曲面元四边作用于 $ABED$ 面积元上平行于法线方向的总压力

$$\Delta f' = \gamma(\Delta L)^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$$

曲面内受到的压强

$$\Delta p = \frac{\Delta f'}{(\Delta L)^2} = \gamma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$$

2. 弯曲表面上的蒸气压

凹凸液面上的蒸气压是不同的，这和弯曲表面的内外压强差是两个概念，但起因都是表面

张力。开尔文公式总结了弯曲表面上的蒸气压问题，该公式在普通物理化学中已推导过，其形式如下：

$$\ln\frac{p_2}{p_1}=\frac{2\gamma M}{dRT}\left(\frac{1}{r_2}-\frac{1}{r_1}\right)\qquad(2\text{-}5\text{-}11)$$

式中：γ——液体之表面张力；d——液体之密度；

M——液体之分子量；R——气体常数；

T——绝对温度。

p_1 是指曲率半径为 r_1 液面上的蒸气压，p_2 是指曲率半径为 r_2 液面上的蒸气压，若 $R_1\to\infty$，则(2-5-11)式变成：

$$\ln\frac{p_2}{p_1}=\frac{2\gamma M}{dRT}\frac{1}{r_2}\qquad(2\text{-}5\text{-}12)$$

在烧结理论中常常采用如下形式的开尔文公式：

$$\ln\frac{p_1}{p_0}=\frac{\gamma M}{dRT}\left(\frac{1}{r_2}+\frac{1}{r_1}\right)\qquad(2\text{-}5\text{-}13)$$

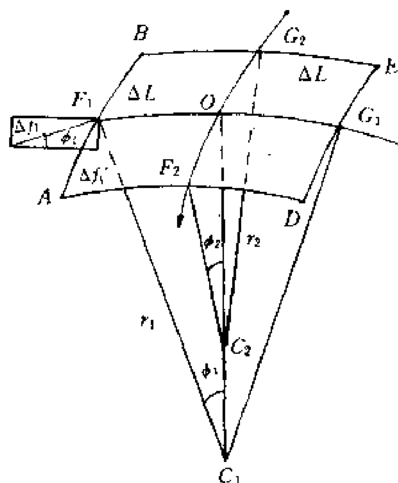


图 2-5-4

该式中 p_1 是指曲面上的蒸气压，而该曲面有两个主曲率 r_2 和 r_1，p_0 是指在平面上的蒸气压。对于烧结过程中颈部曲面上的蒸气压，应该把 ρ 和 x 看成是两个主曲率(参考图 3-1-3)，故有：

$$\ln\frac{p_1}{p_0}=\frac{\gamma M}{dpT}\left(\frac{1}{\rho}+\frac{1}{x}\right)\qquad(2\text{-}5\text{-}14)$$

三、毛细现象与二板间的液膜

用一根细管子，插到液体里面，如果液体能够较好地润湿固体，则管内液面呈凹状。由于弯曲液面的内外压差使液面内的压强小于外面的大气压强，液体沿细管上升。管子越细，液面上升的越高，反之若液体与固体间润湿差，则管内液面呈凸面形状，液面就要下降。上述现象都可称为毛细现象。



图2-5-5　两板间液膜形状

两块玻璃板之间有一层水膜，这两块玻璃就不容易拉开，这说明这层水膜对两块玻璃有拉近拉紧的作用力，人们用这来解释液相烧结中液体对两颗粒的拉近拉紧作用。这显然也起因于表面张力，但究竟是如何作用的？目前一个比较流行的说法是毛细管力，并指出此力为$\frac{2\gamma}{R}$。这个说法是不对的，二板间的液膜，从断面来看是像毛细管，但实际上液膜的形状应该是如图 2-5-5 所示(图中是理想化了，液膜不一定正好是圆形，可能有其它各种形状)。这表明液膜中不仅有凹液面还有凸液面，凹液面的曲率半径是 r_1，凸液面的曲率半径是 r_2，对于有两个主曲率的液膜，压力差公式是：

$$\Delta p=\gamma\left(\frac{1}{r_2}-\frac{1}{r_1}\right)\qquad(2\text{-}5\text{-}15)$$

若 $r_2\gg r_1$，$\Delta p\approx-\frac{\gamma}{r_1}$负号表示是液内压力小，相当于两边给玻璃有正的$\frac{\gamma}{r_1}$的推力，这一推力使二块玻璃拉近拉紧。至于两颗粒间的液相所起的作用，也有类似情况，这在烧结一章还要做详细分析。

第二节 固体表面的特性

一、表面力

在晶体内部，质点力场是对称的，在表面，质点排列的周期重复性中断，使处于表面的质点力场对称性破坏，表现出剩余的键力。这种剩余的键力是导致固体表面吸引气体分子、液体分子（如润湿或从溶液中吸附）或固体质点（如粘附）的原因。由于被吸附表面也有力场，因此确切地说，固体表面上的吸引作用，是固体的表面力场和被吸引质点的力场相互作用所产生的，这种相互作用力称为表面力。表面力主要有两类，范德华力和化学力。

1. 范德华力，它是固体表面产生物理吸附的原因。它主要来源于三种不同效应：

(1)定向作用力。主要发生在极性分子(离子)之间，相邻两个极化电矩因极性不同而发生作用的力称为定向作用力。

(2)诱导作用力。发生在极性分子与非极性分子之间，是指在极性分子作用下，非极性分子被极化诱导出一个暂时的极化电矩，随后与原来的极性分子产生定向作用。

(3)分散作用力(色散力)。主要发生在非极性分子之间。当电子在绕核运动的某一瞬间，在空间各个位置上，电子分布并非严格相同，这样就将呈现出瞬间的极化电矩。许多瞬间极化电矩之间以及它对相邻分子的诱导作用都会引起相互作用效应，这称为色散力。

以上每种力的定量计算公式在结构化学中都详细讨论过，这里不再重复。应该指出的是，范氏力是三种力的合力(对于不同物质三种作用并非均等)与分子间距离的 7 次方成反比，这说明分子间引力的作用范围极小，一般在 0.3～0.5nm 以内。

2. 化学力，主要来自表面质点的不饱和价键。当固体吸附剂利用表面质点的不饱和价键将吸附物吸附到表面之后，各吸附物与吸附剂分子间发生电子转移时，就产生了化学力。实质上，就是形成了表面化合物。吸附剂可能把它的电子完全给予吸附物，使吸附物变成负离子(如吸附于大多数金属表面上的氧气)；也可能反过来，吸附物把其电子完全给予吸附剂，而变成吸附在固体表面上的正离子(如吸附在钨上的钠蒸气)。在大多数情况下是介于上述二个极端情况之间，即在固体吸附剂和吸附物之间共有电子，并且经常是不对称的。

二、固体的表面结构和表面自由焓

没有原子位置方面精确的知识要理解材料的微观性质是不可能的。事实上，在本世纪内固态物理、固态化学及材料科学之所以有如此大的进展，其中很重要的原因是系统地测定了结晶材料的结构。但是在表面上或接近表面上的原子组态的精确知识还是在初始阶段，相应地，人们对表面性质的理解也就相当粗浅。有相当多的表面问题，由于没有详细表面结构知识而不能着手研究。因此，研究和测定结晶材料表面原子组态的工作是迫切而重要的。目前，世界上大多数学者认为研究表面结构的最有效方法是低能电子衍射。之所以要低能，是因为低能量的电子不能透入材料深处，只涉及最外几层的原子。因此，其衍射斑点反映了表面及其最邻近几层的原子组态的情况。本课程不准备介绍低能电子衍射测量表面结构的技术，只讨论目前人们比较统一认识的一些基本内容。

1. 温度 0K 下，清洁表面结构

在高度真空的条件下，将晶体劈成两半，出现了新鲜的清洁表面。在此表面上原子由于在 0K 下，因此没有热骚动。原子在平行表面的二维方向上仍严格地按照晶格点阵排列，这种理想的表面实际上是不存在的，研究它有二方面的意义。其一是，现已发现有不少材料的表面具有

接近这种理想状态的组态。其二，这种理想的表面结构是研究表面组态的二维结晶学的基础和出发点。

任何晶体理想的表面原子排列情况，均可由结晶学数据推断出来。例如，对于单原子的具有立方面心结构的晶体若理想表面是(111)面，其组态如图 2-5-6 所示。可以看出表面原子少了三个最近邻，表面层以下配位数仍为 12。而(100)表面原子是少了四个最近邻(见图 2-5-6)。这是这种结构的二个密排表面。其它的表面，可由一层层密排面组成，层与层之间有单原子台阶。

立方体心格子结晶体的表面也可用类似的方法说明，原子密度最大的面是(110)面，其表层的每个原子失去 8 个中的两个最近邻，6 个中的两个次近邻。另一个密排面是(100)面，其表面层的每个原子，失去 8 个中的 4 个最近邻，6 个中的 1 次近邻。

对于金刚石结构，每个原子有四个最近邻，密排面是(111)面。这种表面有两种型态，每六个表面原子或有 2 个断键或有 8 个断键，依平面所截部位不同而异，如图 2-5-7 所示。

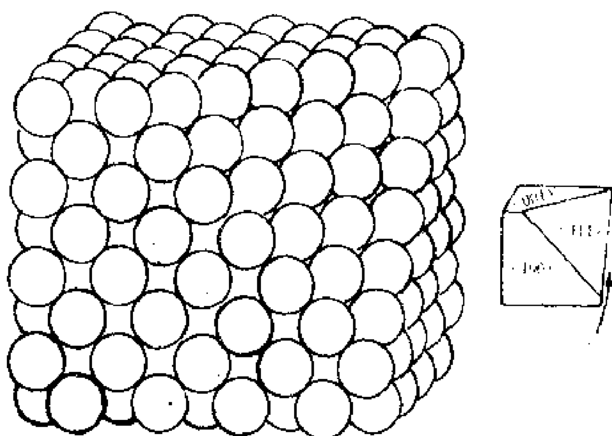


图 2-5-6

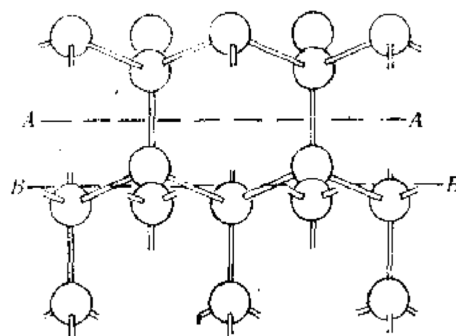


图 2-5-7

对于具有正负离子的离子晶体表面，可以有更多的表面型态。以 NaCl 型晶体为例，此种结构的可能表面和同类原子的立方晶格是一样的。一般的表面，都同时含有两种原子，只有(111)表面例外，仅含有其中一种原子，如图 2-5-8 所示。显然，正负离子所在的平面是交互出现。总之，愈复杂的晶体其表面结构的花样也愈多。

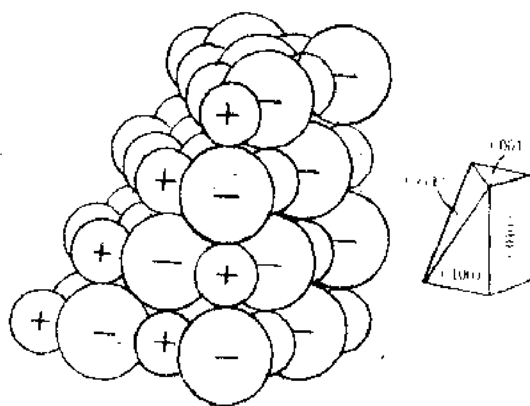


图 2-5-8

2. 表面自由焓的理论计算

离子晶体的表面自由焓计算常常是利用晶格能的数据，其方法如下。

设有一块离子晶体具有清洁表面，处于真空和 0K 的条件下。当某一被考察离子从晶体内移至晶体表面，该离子在这两种状态下内能的变化为 $\Delta U = U_{表面} - U_{体内}$。用 U_{ib}和 U_{is}分别表示第 i 个原子在体内和在表面与一个最近邻原子的作用能。n_{ib}和 n_{is}表示第 i 个原子在晶体内和表面最近邻的数目。第 i 个原子从晶体内移走或从晶体表面移走都需破裂该离子和最近邻之间的键联系，因此是需要一定能量的。从晶体内移走

所需能量是$U_{ib}\cdot n_{ib}/2$(除以2是由于每个键联系二个离子)。从表面移走所需能量是$U_{is}\cdot n_{is}/2$。由于$U_{ib}\approx U_{is}$,而$n_{ib}>n_{is}$,所以$U_{ib}n_{ib}/2>U_{is}n_{is}/2$,这表明表面的离子(原子)具有较高的能量。若$U_{ib}=U_{is}$,则第$i$个原子(或离子)在晶体内和表面内能的差值为

$$\Delta U=\left(\frac{n_{ib}U_{ib}}{2}-\frac{n_{is}U_{is}}{2}\right)=\frac{n_{ib}U_{ib}}{2}\left(1-\frac{n_{is}}{n_{ib}}\right)$$

$$=\frac{U_0}{N}\left(1-\frac{n_{is}}{n_{ib}}\right)$$

式中:U_0——晶格能;N——阿伏加德罗常数;L_S——晶体表面1m²中的离子(原子)数目。

于是有:

$$\frac{L_S\cdot U_0}{N}\left(1-\frac{n_{is}}{n_{ib}}\right)=\Delta U\cdot L_S=\gamma_0 \qquad (2\text{-}5\text{-}16)$$

γ_0就是在0K时的表面自由焓。按(2-5-16)式对MgO(100)面进行计算

$$\gamma_0=\frac{2.26\times10^{19}\times3.930\times10^{6}}{6.023\times10^{23}}\left(1-\frac{5}{6}\right)\text{J/m}^2=24.57\text{J/m}^2$$

有人实测了298K时MgO(100)面的表面自由焓是1.15J/m²,77K时在真空环境下测定是1.28J/m²。看来尚有许多未知因素未考虑,造成理论计算的较大误差。

3. 表面弛豫、结构重排与双电层

随着温度升高,为了减少表面自由焓,表面原子重新定位,不同于体相原子之间的距离,这是可以理解的。表面结构的重排可以是表面原子在垂直的方向以周期的方式移动而造成的。当某表面形成时,为了降低体系的能量,表面的原子移到一个新的稳定的平衡位置,它改变了最顶层与第二层的间距,形成折皱的周期起伏的表面,这种移动称为弛豫作用。移动后的表面不仅改变了层间距,键角也同时发生变化,而表面原子的最近邻数目和转动对称性则未变。实验结果表明由于晶体势能的种类和表面定向的不同,最外表面的移动距离可以为体相层间距离的百分之几到十几。随着离开表面向晶体内部深度的增加很快地变成正常的距离。图2-5-9表示了单晶硅(100)面理想的和重组后的情况对照图。(100)面每一表面原子有两个未成键的悬空键,相邻两个表面原子彼此相向做一定弯曲,从而使各自的一个悬空键配对成键。而每一个原子的另外一个悬空键仍保持原状。由于发生了这种成键的弯曲,结果造成表面的重组。

对于一些离子晶体已由低能电子衍射证实小的阳离子有缩进去而形成双电层或极化的阴离子屏幕。LiF晶体的表面情况就是一个很好的例子,在573K的条件下低能电子衍射的数据表明最外一层氟离子朝里缩进了0.01nm,而最外一层锂离子朝里缩进了0.035nm。这样在最表面处氟离子和锂离子就不处在一个平面上,而是分离成两个亚层,相距0.025nm,这就是所谓离子晶体中的双电层。双电层的形成必导致表面离子配位数的增加,减少了表面自由焓。

4. 吸附对清洁底物表面结构的影响

清洁底物表面当有气体吸附后,对底物表面结构将产生不同程度的影响,大致归纳为三方面。一是许多表面在没有被吸附物时,原来垂直表面方向第一、二层之间常有收缩现象,而吸附其它气体原子或离子后,可以使底物表面和第二层之间的键长恢复为等于体相值或有时比体相值还大些。二是在讨论清洁表面结构时已提到表面重组,然而,当有气体化学吸附后,此重组的表面可能破坏,并倾向于恢复原来重组的结构。实质上,吸附原子正好起到底物表面上部所缺少的那一半原子的作用。三是吸附原子例如氢在低覆盖时做为一特例可以诱导表面重组,提高覆盖度后,氢的行为又和其它吸附物相同。

5. 从亚微观角度看固体表面状况

肉眼上看到极为光滑和完整的表面，从亚微观的角度来看则是很不均匀的。取一块硫化镉 CdS 单晶的一个面在显微镜下观察，放大 200 倍就看到许多平行原子平面的平台。这些平台为 10^4～10^5pm（1pm＝10^{-12}m）高的原子阶梯所分隔，这类平台实际是晶体内部线缺陷——螺型位错延伸至表面形成的。如果将放大倍数再加大，又会看到即使在每一块平台区域内仍是不平坦的。用扫描电镜在放大 10 万倍下观察 Zn 晶体平面，就曾发现表面充满突起物，即被 5×10^2～10^4pm 高的阶梯所分开的平台小堆。因此从亚微观的尺度来看，表面是凹凸不平的，表面上存在着几种不同配位数的位置，如平台、阶梯、折皱等位置。尽管如此，但借用场离子显微镜（FIM）和低能电子衍射（LEED）等手段进行观察，得知从原子规模来讲在任何晶面上大多数原子是排列有序的，也就是说具备二维周期性。

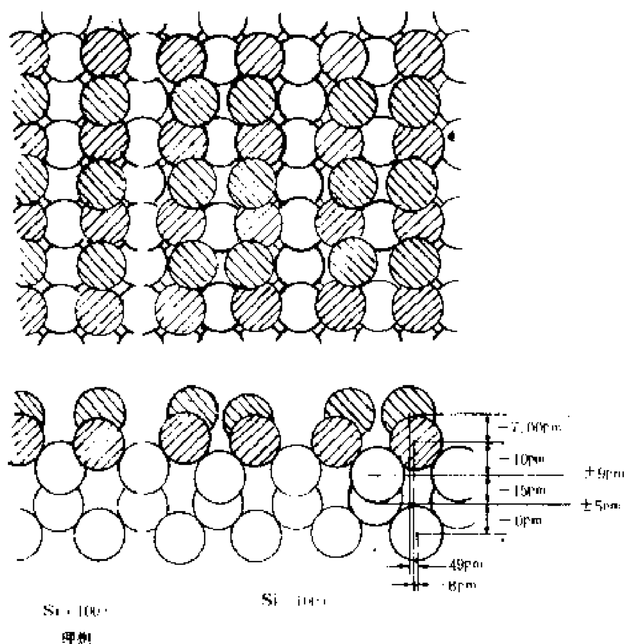


图 2-5-9　自顶部和旁边观察的理想和重组的 Si(100)面

三、表面改性和表面活性剂

表面改性是利用固体表面吸附特性通过各种表面处理改变固体表面结构和性质，以适应各种预期的要求，表面改性的技术途径很多，可采用涂料涂层、化学处理、辐射处理及机械方法等，其中最常用的是采用各种有机表面活性剂。一般来说，表面活性剂分子由两部分组成：一端是具有亲水性的极性基如—OH、—COOH、—SO_3Na 等基团，另一端具有憎水性的非极性基，如碳氢基团、烷基丙烯基等。例如，在电子陶瓷厂生产的氧化铝瓷是采用热压铸的方法成型，Al_2O_3 粉用石蜡作定型剂。瓷粉是亲水的极性物质，石蜡是非极性物质（C_nH_{2n+2}各种饱和烃的混合物），两者不易吸附，石蜡和瓷粉混合容易分离出现沉淀现象。通过油酸（$C_{17}H_{33}COOH$）分子可起到桥梁作用，因油酸分子一头极性端—COOH 被 Al_2O_3 瓷粉吸附，非极性端与石蜡分子亲合（结构相似相合），使瓷粉与石蜡间接吸附，减少了用蜡量并提高了浆料流动性，改善了成型性能。又如水泥工业中，为提高混凝土的力学性能，在拌和混凝土时要加减水剂。减水剂憎水基团定向吸附于水泥质点表面，亲水基团指向水溶液组成单分子吸附膜，由于表面活性剂分子的定向吸附，使水泥质点表面上带有相同电荷，在静电斥力作用下，使水泥-水系统加水初期形成的絮凝结构瓦解，游离水释放，从而达到既减水又保持所需和易性的目的。

第三节　晶界和相界

一、晶界

在晶体缺陷一章中讨论了在单晶体内出现的亚晶界，在相同化学组成的晶体中不仅有亚晶界而且还存在各种大角度晶界。

亚晶界（或小角晶界）的晶界能量、随着取向差的改变大致呈线性变化。但当角度一再增

加，位错间距愈来愈靠近，互相作用的结果，部分晶格应变减低了。因此，晶界能量的增加愈来愈慢。当位错之间距离近到只有几个原子距离时，一个个位错独自存在的观念已不适用。一般角度差大于 20°～25°时晶界能量几乎与角度无关。

上述例子说明用位错列模型来描述大角度晶界是不合适的。对于大角度晶界曾经提出过过冷液体模型、小岛模型、无序群模型等许多晶界结构模型，其基本构想都是认为晶界全部或部分是无序区，甚至是非晶态区域。这些模型虽然一再改进却始终不能完满地说明许多实验现象。近年来，由于直接观察技术被成功地用于大角度晶界结构的研究，对于大角度晶界结构的认识才有了较大的进展。

如图 2-10 所示，在两个正常晶格的颗粒之间存在有一层颗粒间界的核心范围。在这核心范围内原子间的最邻近关系和原子间距离是变化了的。应当说在核心区中原子的确切位置，目前还不能搞清楚。用场离子显微镜已观察到晶界核心区是很窄的，只有几个原子直径的宽度。但这种方法并不能测定核心区的所有原子位置。然而核心区域具有若干一般的几何性质，因为它是相邻二个各自都有自已周期的晶体格子相遇的地方，从这一角度出发提出了二种主要模型。



图 2-5-10

1. 重合位置点阵模型(the coincidence site lattice model)

如果我们将被晶界分隔开的两部分晶体的点阵(如图 2-5-11 中 *BG* 线二边的黑球和白球)互相延伸，不难想象到它们可能有一部分阵点(如图中的 *G*,*B*,*O* 点)是重合的。特别是当晶体的两部分绕一低指数轴旋转一定角度时，两部分点阵将有可观数目的点阵重合，这些重合的点阵构成了重合位置点阵。重合位置点阵模型认为任一在两边具有确定的不同方向点阵之间的晶界都可以看成是这样构成的。①使一平面穿过两互相穿插的点阵，(如图 2-5-11 中的 *BG*)。将平面一边的黑球全了去掉，再把另一边的空心球全部去掉，这样就产生了一个有严格点阵的晶界结构。这点阵的周期和重合位置点阵中相应平面的点阵周期相同(图 2-5-11 中 *GB* 长度即为设想晶界的点阵周期)。②这个具有严格点阵的晶界结构要驰豫，并最后产生具有最小晶界自由焓的平衡结构。在这弛豫过程中，原晶界核心范围内的个别原子要出现移动，但核心范围内的基本周期未受影响。

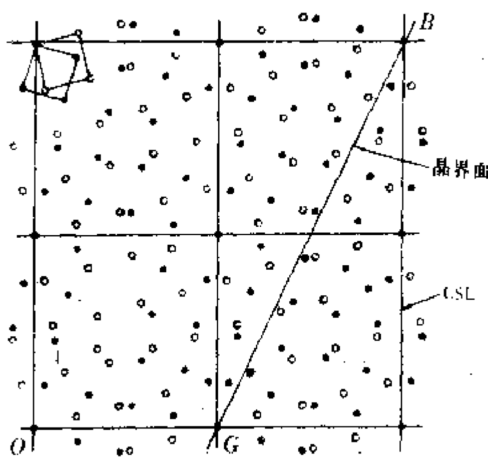


图 2-5-11
重合位置点阵模型的点阵密度是正常点阵中密度的 $\frac{1}{17}$，两点阵错开的角度为 28.1°

有两种几何因素可以造成对重合晶界的偏离，这就是晶界面对重合晶界面的偏离以及取向差对重合关系的偏离。对于前者，往往是用晶界面上一定量台阶来容纳晶界面取向的偏离。这种台阶，是使晶界面从重合点的一个密排面转移到相邻的另一个密排面上，台阶出现虽然使晶界自由焓有所增加，但增加的不大。因为台阶的出现使整个晶界面中有最大的面积和与重合点阵的密排面重合。当取向差偏离重合关系时，则类似于小角晶界那样，用一个重叠在重合晶界面上的结构位错网络来容纳取向差的偏离。这种晶界称

作为准重合晶界。在实际情况中晶界往往不可能严格为低能量重合晶界取向，两晶体间取向差也不可能严格地符合重合关系（比如正好是 28.1°），因此，指出上述两种偏离情况是很重要的。

2. 结构单元模型（structure of unit model）

这种模型是以重合点阵模型为基础的改进模型。在重合点阵模型中，只考虑了点阵的重合，没有考虑界面的实际结构。例如图 2-5-12 所示，若保证了黑球的重合，则造成其近邻原子对要发生重叠的困难。在结构单元模型中，考虑到这一点，而将该原子对移去一个原子，并使其附近的原子驰豫到图 2-5-12(*b*)所示的位置以降低错排能。这种驰豫造成了晶界附近的一系列同样分布状态的原子集团，它们被称做结构单元。这些结构单元以与重合点阵模型中重合位置相同的周期分布于晶界面上，代替了原周期分布的匹配原子。

这一模型中晶面内虽然没有匹配原子，但却消除了除匹配原子以外其它原子的严重错排，可能是切合实际的模型。

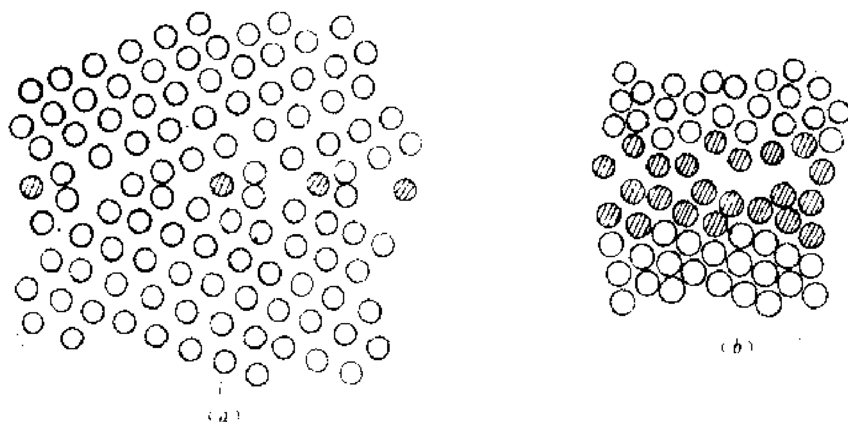


图 2-5-12 结构单元模型的形成

二、相界

由结构不同的两块晶体，或者由结构相同而点阵参数不同的两块晶体接合所形成的界面称作相界。与晶界的情况一样，相界也可以用两晶体点阵的取向关系和界面本身的取向来描述它的几何特征。按照相界处两晶体中原子失配的情况，相界可以分为两类。一类是非共格相界，不同晶相之间没有一定的位相关系，因而错配度很大；另一类是共格或准共格相界，界面两侧的晶体，保持一定的位相关系，而沿着界面具有相同或相近的原子排列，错配度较小。关于非共格相界的资料很少，这里着重讨论一下后一种类型的相界。这种共格或准共格相界，在晶体的外延生长、相变以及许多材料中与沉淀相关的问题都具有重要的实际意义。

具有严格的共格关系的相界只在极少数的情况中存在，它们和层错中的情况相似，相当于密排面堆垛顺序的变化。界面处的失配只存在于次近邻原子间的错排，因而能量是低的，常见的是准共格相界。相界面上两晶体，只有近似相同的原子排列。如两种结构相同的晶体，由于点阵参数，或者晶体取向存在少量的差异，在界面上总会出现一定的失配如图 2-5-13 所示。这是晶体取向相同，点阵参数有差异的情况。如果两晶体完全刚性地接合，没有任何驰豫，则将在界面上形成交替出现对齐和不对齐的区域，整个界面内的原子都或多或少地处于一定的失配状态，因而相界面自由焓是相当高的。为了减少相界面处的原子错排，降低界面自由焓，原子位置可以做少量调整，各自进入新的平衡位置，这种驰豫的结果如图 2-5-14 所示。可以看出，在

相界面上引入一系列位错，以容纳错排，降低相界面自由焓，引入的位错称为错配位错，这种相界叫做错配位错相界。

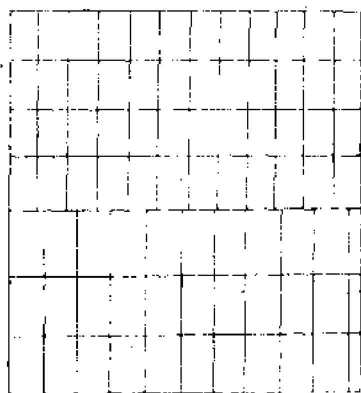


图 2-5-13　相界上的失配

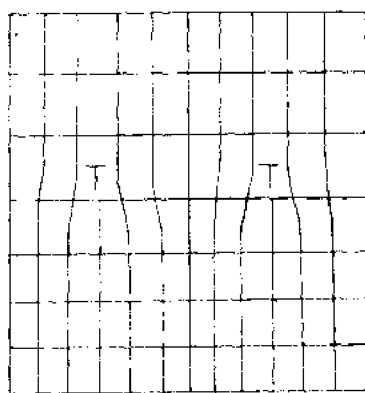


图 2-5-14　弛豫后的情况

错配位错相界面与亚晶界虽同由位错列阵所组成，但位错结构有明显差异。在亚晶界中位错的长程应力场完全消弛，是低能量组态，而前者，位错的长程应力场并不为零，而是趋于一定值。

第四节　界面行为

界面行为所涉及的范围很广，本节在普通物理化学的基础上讨论与无机材料的制备和性能有密切关系的几个方面。

一、组合系统中界面自由焓的平衡

在实际问题中常常出现固-液-气、液-液-气、固-固-液、固-固-气、固-固-固等组合系统。当一液滴在固体表面上时，就形成固-液-气系统。如图 2-5-15 所示，显然在平衡时有：

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \qquad (2\text{-}5\text{-}17)$$

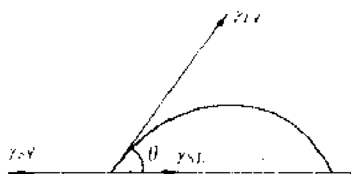


图 2-5-15

式中 γ_{SV}、γ_{SL}、γ_{LV} 分别是固气界面、固液界面、液气界面的单位面积之界面自由焓。它们作用方向是指向各自界面减少的方向，θ 角通常称为接触角。人们往往以 θ 角的大小来衡量液体和固体之间的润湿程度，但是以 $\theta=90°$ 为润湿和不润湿的分界线这种提法是不恰当的。因为，从热力学的角度给润湿下的定义是：若固体与液体接触之后，体系（固体＋液体）之自由焓降低就叫做润湿。所以只有 $\theta=180°$ 才能算绝对地不润湿，$\theta>90°$ 的情况只能算作润湿不好，$\theta<90°$ 的情况属于润湿较好。

浮法生产平板玻璃，是玻璃液漂浮在熔融金属锡的表面上来进行的，这是一个液-液-气系统。为了使在高温状态下的玻璃液，由于其表面张力的作用而达到自身抛光的目的，要求玻璃液在锡液上的接触角 $\theta>90°$。

在固相烧结的陶瓷显微结构中，常常可以看到三个晶粒汇聚一点，构成固-固-固系统。对于这类系统，三个界面交界处的平衡夹角可以通过如下方法确定。首先，写出当交界点做微小移动时，体系自由焓由于界面面积的变化而改变的关系式。如图 2-5-16，我们假设三个晶粒中

有两个是组成和结构相同，皆用 I 表示，第 3 个晶粒可以是与 I 不同的晶粒，也可以是组成和结构与 I 相同，只是方位差别较大。当三个界面的交界点 O 做了微小移动即从 O 移至 O'，距离为 dx，应该有：

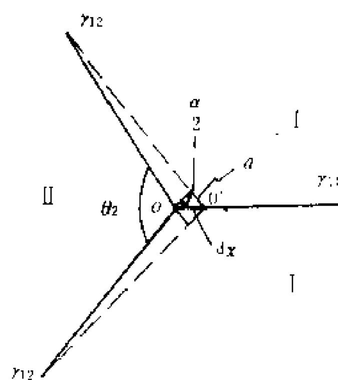


图 2-5-16

$$dG = -\gamma_{11}dx + 2\gamma_{12}\cdot dx\cdot \sin\frac{\alpha}{2}$$

平衡时应有：

$$\frac{\partial G}{\partial x} = 0$$

即
$$\frac{\partial G}{\partial x} = -\gamma_{11} + 2\gamma_{12}\cdot\sin\frac{\alpha}{2} = 0$$

又
$$\cos\left(90-\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{a}{dx} = \sin\frac{\alpha}{2},$$

$$\cos\left(90-\frac{\alpha}{2}\right) = \cos\frac{\theta_2}{2} \qquad \therefore \sin\frac{\alpha}{2} = \cos\frac{\theta_2}{2}$$

于是：

$$\gamma_{11} = 2\gamma_{12}\cos\frac{\theta_2}{2} \tag{2-5-18}$$

若 $\gamma_{11}=\gamma_{12}=\gamma$，则上式为

$$\cos\frac{\theta}{2} = \frac{1}{2}, \theta_2 = 120°$$

显然，$\gamma_{11}=\gamma_{12}=\gamma$ 的情况在实际陶瓷系统中是罕见的。在陶瓷显微结构中，晶界以 120°相遇构成完整六角形蜂窝状是不多的，只能在个别晶粒交界处见到，大多数则晶界有弯曲，晶粒也不都是六个顶角。这一方面说明，三个晶粒相遇不可能结构和方位差正好都相同，另一方面也说明陶瓷多晶体中并没有真正达到平衡。

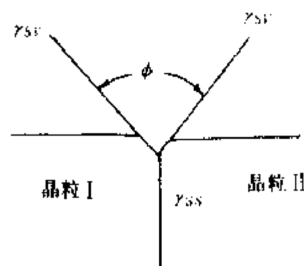


图 2-5-17

若系统中有气相，或在陶瓷体表面，晶粒和空气接触（如图 2-5-17），这就构成了固-固-气系统。对于这类系统，可以借用式（2-5-18）来计算 ϕ 角，即

$$\gamma_{SS} = 2\gamma_{Sv}\cos\frac{\phi}{2} \tag{2-5-19}$$

图 2-5-17 中的 ϕ 角通常称为槽角。为了得到明显的槽角，需对陶瓷表面进行抛光，然后较长时间的高温处理。因为这种沟槽是物质在界面自由焓的作用下沿着自由表面转移才形成的。时间愈长，愈接近真正的平衡态。利用测量槽角 ϕ，是测定界面自由焓的一种方法。

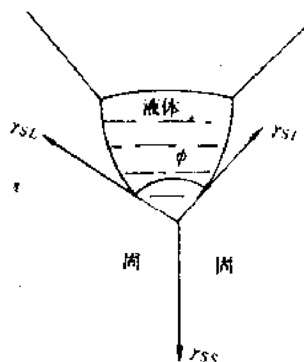


图 2-5-18

在液相烧结的陶瓷显微结构中，则常观察到晶粒之间有玻璃相（高温时为液相），这就属于固-固-液系统，如图 2-5-18 所示。图中界面自由焓之间的关系式为：

$$\gamma_{SS} = 2\gamma_{SL}\cos\frac{\phi}{2} \tag{2-5-20}$$

由上式可知，如果 $\gamma_{SS}/\gamma_{SL}=2$，则 ϕ 等于零，说明液相表面自由焓很小。此种情况下，液相将穿过晶界，晶粒完全被液相分隔，相分布如图 2-5-19(a)所示。若是 $\gamma_{SS}/\gamma_{SL}>\sqrt{3}$，则 $\phi<60°$，液相可

以沿着晶界铺开，相分布状况如图 2-5-19(b)所示。若 γ_{SS}/γ_{SL}在 $1 - \sqrt{3}$ 之间，则 ϕ 角为 60°～120°，图 2-5-19(c)就是当 $\phi=90°$时的相分布状况。当 $\gamma_{SS}/\gamma_{SL}<1$，$\phi$ 角就大于 120°，液体不能铺展、形成孤岛液滴，如图 2-5-19(d)所示。

二、界面电势与界面偏析

1. 晶界电势

晶界电势的大小是杂质在晶界上偏析的重要因素，晶界势垒的形成正是许多功能材料特异性能的成因。现以 NaCl 为例讨论晶界电势。

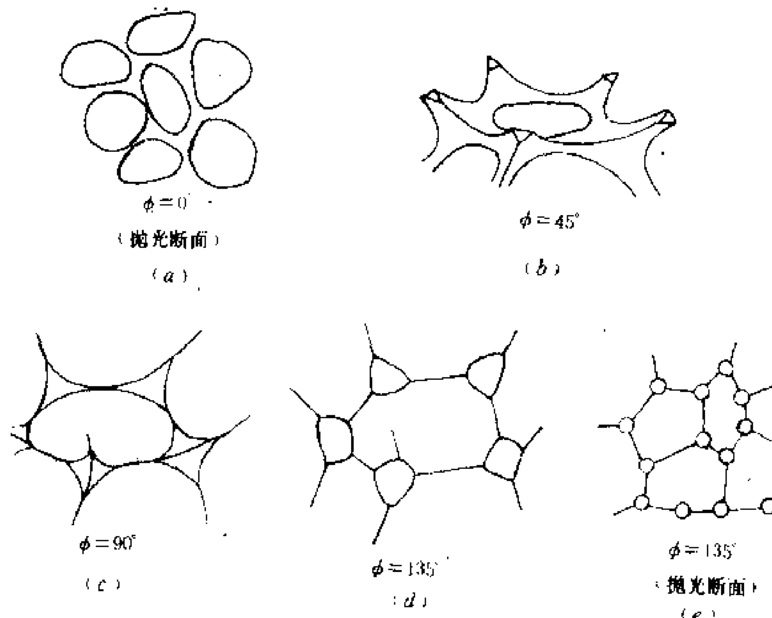
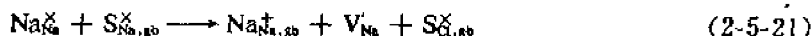


图 2-5-19　不同二面角 ϕ 的情况下的第二相分布

部分 Na^+与 Cl^-进入晶界区，则应有如下的缺陷反应。



$$Na_{Na}^{\times} + S_{Na,gb}^{\times} \longrightarrow Na_{Na,gb}^{+} + V_{Na}' + S_{Cl,gb}^{\times} \tag{2-5-21}$$



$$Cl_{Cl}^{\times} + S_{Cl,gb}^{\times} \longrightarrow Cl_{Cl,gb}^{-} + V_{Cl}^{\cdot} + S_{Na,gb}^{\times} \tag{2-5-22}$$

式中“×”表示中性，$S_{Na,gb}^{\times}$与 $S_{Cl,gb}^{\times}$分别表示晶界区 Na 与 Cl 的位置数。

现设 η_i 为电化学位，μ_i 为 i 组分的化学位、Z_iq为电荷量(Z_i 为电价，q 为基本电荷)，φ 为电势，则由势力学理论可得：

$$\eta_i = \mu_i + Z_iq\varphi \tag{2-5-23}$$

在系统平衡时，应有：

$$\sum_i \gamma_i\eta_i = 0 \tag{2-5-24}$$

式中 γ_i 为质点 i 的物质的量，因此对式(2-5-21)应有

$$\eta(V_{Na}') + \eta(Na_{Na,gb}^{+}) + \eta(S_{Cl,gb}^{\times}) - \eta(Na_{Na}^{\times}) - \eta(S_{Na,gb}^{\times}) = 0 \tag{2-5-25}$$

在晶粒内部，即离晶界的距离 $x=\infty$时，静电势 $\varphi_\infty=0$；在晶界中心，即 $x=0$ 时，$\varphi=\varphi_0$。即晶界区具有电势，电势 φ 值随 x 增大而下降。因此在晶粒内，$\eta_i=\mu_i$，$Z_iq\varphi=0$，于是式(2-5-25)可以写成：

$$\mu(V_{Na}')_\infty + [\mu(Na_{Na,gb}^{+}) + q\phi_0] + \mu(S_{Cl,gb}^{\times}) - \mu(Na_{Na}^{\times})_\infty - \mu(S_{Na,gb}^{\times}) = 0 \tag{2-5-26}$$

因为系统处于平衡时，同种质点在各处的化学位相等，即上式中：

$$\mu(Na_{Na,gb}^{+}) = \mu(Na_{Na}^{\times})_\infty$$

于是式(2-5-26)可改写成：

$$\mu(V'_{Na})_\infty - \mu(S^\times_{Na,gb}) + \mu(S^\times_{Cl,gb}) = -q\varphi_0 \tag{2-5-27}$$

同理：

$$\mu(V^{\cdot}_{Cl})_\infty - \mu(S^\times_{Cl,gb}) + \mu(S^\times_{Na,gb}) = q\varphi_0 \tag{2-5-28}$$

又

$$\mu_i = \mu^\circ_i + KT\ln[i] \tag{2-5-29}$$

式中$[i]$为被占据的位置分数，于是(2-5-27)、(2-5-28)二式可改写成：

$$\mu^\circ(V'_{Na})_\infty - \mu^\circ(S^\times_{Na,gb}) + \mu^\circ(S^\times_{Cl,gb}) + KT\left\{\ln[V'_{Na}]_\infty + \ln\frac{[S^\times_{Cl,gb}]}{[S^\times_{Na,gb}]}\right\} = -q\varphi_0 \tag{2-5-30}$$

$$\mu^\circ(V^{\cdot}_{Cl})_\infty - \mu^\circ(S^\times_{Cl,gb}) + \mu^\circ(S^\times_{Na,gb}) + KT\left\{\ln[V^{\cdot}_{Cl}]_\infty + \ln\frac{[S^\times_{Na,gb}]}{[S^\times_{Cl,gb}]}\right\} = q\varphi_0 \tag{2-5-31}$$

令

$$\mu^\circ(V'_{Na})_\infty - \mu^\circ(S^\times_{Na,gb}) + \mu^\circ(S^\times_{Cl,gb}) = G(V'_{Na})$$

$$\mu^\circ(V^{\cdot}_{Cl})_\infty - \mu^\circ(S^\times_{Cl,gb}) + \mu^\circ(S^\times_{Na,gb}) = G(V^{\cdot}_{Cl})$$

并将(2-5-31)、(2-5-30)二式相减后得：

$$2q\varphi_0 = G(V^{\cdot}_{Cl}) - G(V'_{Na}) + KT\left\{\ln\frac{[V^{\cdot}_{Cl}]_\infty}{[V'_{Na}]_\infty} + 2\ln\frac{[S^\times_{Na,gb}]}{[S^\times_{Cl,gb}]}\right\} \tag{2-5-32}$$

在晶粒内，肖特基缺陷平衡，应有$[V^{\cdot}_{Cl}]_\infty = [V'_{Na}]_\infty$；在晶界区，Na 可能偏析的位置多于 Cl，则应有：

$$[S^\times_{Na,gb}] - [S^\times_{Cl,gb}] = \delta$$

假设$[S^\times_{Na,gb}] = 1 + \frac{1}{2}\delta$；$[S^\times_{Cl,gb}] = 1 - \frac{1}{2}\delta$，则，

$$\ln\frac{[S^\times_{Na,gb}]}{[S^\times_{Cl,gb}]} = \ln\frac{1 + \frac{1}{2}\delta}{1 - \frac{1}{2}\delta} \approx \ln(1+\delta) \approx \delta$$

于是式(2-5-32)又可写成：

$$2q\varphi_0 = G(V^{\cdot}_{Cl}) - G(V'_{Na}) + 2\delta KT$$

即

$$q\varphi_0 = \frac{1}{2}[G(V^{\cdot}_{Cl}) - G(V'_{Na})] + \delta KT \tag{2-5-33}$$

$q\varphi_0$ 即为晶界势能，通常混称为晶界电势。考虑到 $\delta \ll 1$，将 δKT 项略去，并略去振动熵的影响，则可将式(2-5-33)改写成

$$q\varphi_0 \approx \frac{1}{2}(HV^{\cdot}_{Cl} - HV'_{Na}) \tag{2-5-34}$$

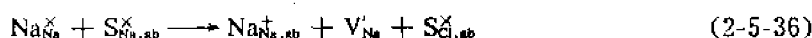
式中 $HV^{\cdot}_{Cl}$ 与 HV'_{Na} 分别为 $V^{\cdot}_{Cl}$ 与 V'_{Na} 的生成焓。对于 NaCl 来说，$HV'_{Na} \approx 0.65\text{eV}$，$HV^{\cdot}_{Cl} \approx 1.21\text{eV}$，晶界电势 $q\varphi_0 = \frac{1}{2}(1.21 - 0.65) = 0.28\text{eV}$。

NaCl 的晶界电势为正值，正是由于 Na^+ 在晶界区的浓度高于 Cl^- 的缘故，使晶界区具有正的晶界电荷。NaCl 晶体的整体为电中性体，因此，晶界上的正电荷被电量相同而符号相反的相关空间电荷云所平衡，负的空间电荷是由于晶界附近的 V'_{Na} 浓度高于 $V^{\cdot}_{Cl}$ 浓度造成的。

掺杂将使晶界电势发生变化。如微量 $CaCl_2$ 掺入 NaCl 中，应有如下的缺陷反应：



$$CaCl_2 \xrightarrow{NaCl} Ca^{\cdot}_{Na} + V'_{Na} + 2Cl^\times_{Cl} \tag{2-5-35}$$



$$Na^\times_{Na} + S^\times_{Na,gb} \longrightarrow Na^{+}_{Na,gb} + V'_{Na} + S^\times_{Cl,gb} \tag{2-5-36}$$



$$O \rightleftharpoons V'_{Na} + V^{\cdot}_{Cl} \tag{2-5-37}$$



$$Cl^\times_{Cl} + S^\times_{Cl,gb} \rightarrow Cl^{-}_{Cl,gb} + V^{\cdot}_{Cl} + S^\times_{Na,gb} \tag{2-5-38}$$

在微量的 $CaCl_2$ 掺入后，$[V'_{Na}]$要增大，见(2-5-35)式，$[Na^{+}_{Na,gb}]$要减少，见(2-5-36)式，$[V^{\cdot}_{Cl}]$也要减少，见(2-5-37)式；$[Cl^{-}_{Cl,gb}]$要增大，见(2-5-38)式。这意味着晶界上 Cl^- 量要增多，于是原晶界

正电势值要下降。随着 $CaCl_2$ 掺量的增大，晶界正电势可降为零，仍至变为负电势。

2. 界面偏析

对于一个多晶材料（如陶瓷体）在界面（晶界、相界或表面）上的组成不同于平均的或体内的组成，这种现象通常被称为界面偏析。

在界面偏析中讨论较多的是杂质在晶界上的偏析。应用 AES、ESCA 等近代仪器对陶瓷晶界的观察与分析表明，微观及亚微观的杂质在晶界上的偏析是十分普遍的。陶瓷材料的力学、电学、磁学等性能常常与杂质在晶界上的偏析类型及数量有关。影响偏析的主要因素，目前研究的比较清楚的是二方面，其一就是前面讨论过的晶界电势。比如在 NaCl 中掺 $CaCl_2$，由于原 NaCl 晶界区具有正的晶界电荷，则 Ca^{2+} 和 Cl^- 比较，Ca^{2+} 偏析到晶界的可能性就很小。而事实也证明，晶界上 Cl^- 量是增多。随着 Cl^- 的增多，原晶界正电势值要下降。其二是由于杂质原子与基质质点尺寸失配而引起的应变能。R. K. Miskra 用 TEM 分析了 Mn-Zn 铁氧体的晶界相，发现 Ca^{2+} 与 Si^{4+} 在晶界上都有偏析，以 Ca^{2+} 的偏析更为明显。对 Ca^{2+} 的偏析进行了进一步研究之后，发现离子半径较大的 Ca^{2+} 在晶界上的偏析使晶界附近的晶格常数变大，见图 2-5-20。这就有力地证明陶瓷晶界上 Ca^{2+} 的偏析正是尺寸失配所引起的应变能影响的结果。

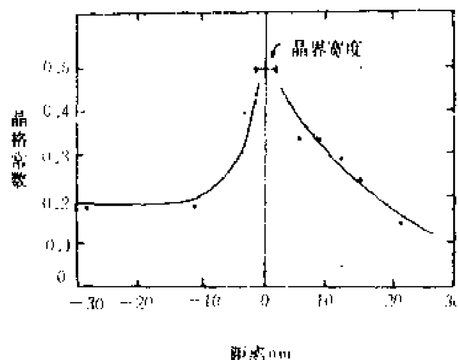


图 2-5-20　晶界附近，由于 Ca^{2+} 偏析使晶格常数变大

另一方面，由于 Ca^{2+} 在晶界上偏析，使晶格常数变大，直接影响了 Mn-Zn 铁氧体的磁致伸缩性能及高频磁导率，其高频磁导率比不掺杂的 Mn-Zn 铁氧体高 4 倍。这说明利用晶界偏析可以达到改善材料性质的目的。

三、界面能带弯曲

不论是固体电池、燃料电池、光化学电池或太阳光解水制氢，都涉及到电极材料与电解质溶液界面的研究，其中一个重要的课题是界面能带弯曲问题。我们以太阳光解水制氢为例来说明这一问题的重要性。太阳光解水制氢是当代科学技术重大的研究课题之一。显然，使用一个无限能源（太阳能）和一个无限资源（水）来产生一种无限的含能体能源（氢燃料）和化学原料，对人类是极重要的。科学家已预言太阳光解水制氢的成功将使世界的能源问题得到最好的解决，同时大大减少了由于其它燃料燃烧对世界环境的污染。

太阳光解水制氢的原理如图 2-5-21 所示。光阳极为 n 型 TiO_2 单晶片。暗阴极为铂黑副电极，分别浸在 1.2mol/L NaOH 溶液和 0.3mol/L 稀硫酸中。两室由允许小离子通过的玻璃料分隔。当大于带隙能的光（$h\nu > Eg$）照射半导体电极表面时，吸收光子可激发电子 e^- 进入导带，并在价带留下空穴（h^+）。受激电子 e^- 在带弯曲的驱动下，由外电路流至阴极，传递给电解质溶液中的 H^+，形成 H_2 释放。同时，H_2O 释放 e^- 进入半导体电极价带与 h^+ 结合，完成一个电子流动的回路，见图 2-5-22。

价带中的电子 e^- 又继续会被光子激发到导带。这样，水的分解制氢即在光照射半导体电极的情况下完成。可以看出，能带弯曲是完成这一过程很重要的条件。为什么半导体电极材料在界面处其能带会弯曲呢？为了使问题简化，我们仅讨论一下表面能带弯曲。表面最重要的特性是它总在满带和导带之间的禁带中引进能级，这种表面能态是由于晶体的边界效应引起的。

例如，在表面可能存在着空穴陷阱。这些表面能态一般其能级显著地比导带低，或显著地比满带高。以 n 型半导体为例，当表面的受主能态有许多比材料体内的费米能级低时，在施主能级

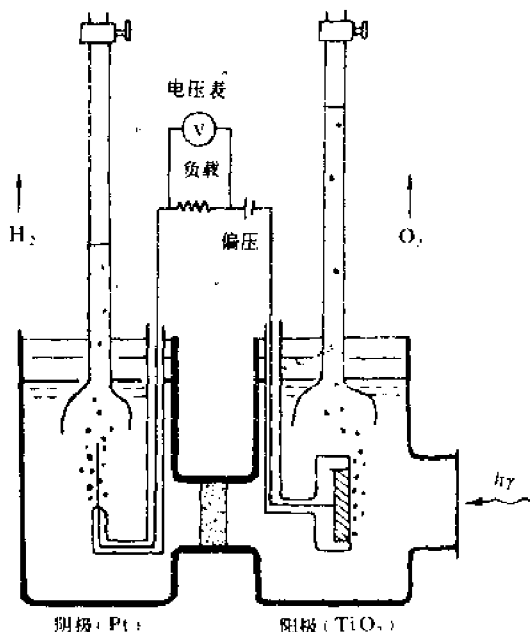


图 2-5-21

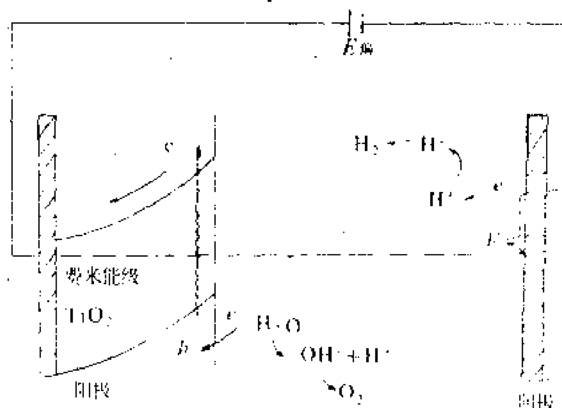


图 2-5-22

非常接近于导带的 n 型半导体中，若温度很低，施主没有全部电离，从导带来的电子或从施主能级来的电子将会填充在费米能级下面的表面能态(如图 2-5-23)。令 N_s 表示在费米能级以下的单位面积的有效表面状态数，则在单位面积的表面上将获得数量为 $-eN_s$ 的负表面电荷。和 p-n 结的情况一样，这也要产生一耗尽区域，几乎所有的电子都从该区移开了。该区具有一近似等于 eN_d 的正空间电荷(N_d 是施主浓度)。这结果是产生一强电场，其方向指向表面，因而会阻止更多的电子流入表面能态。结果，表面能量相对材料内的能量是提高了，也就是在表面处能带向上弯曲了。

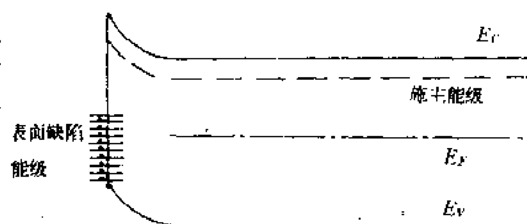


图 2-5-23 在 n 型半导体表面上电子陷阱的影响

参考文献

〔1〕傅鹰．化学热力学导论．科学出版社，1963.

〔2〕丁莹如，秦关林．固体表面化学．上海科学技术出版社，1988.

〔3〕J. M. Blakely. *Surface Physics of Materials*. 1975.

〔4〕W. C. Johuson. *Interfacial Segragation*. 1977.

〔5〕Romen pampuch. *Ceramic Materials on Introduction to Their Properties*. 1976.

〔6〕崔国文，周志刚．硅酸盐学报，12(1). 1984.

〔7〕范世岂．新型无机材料，10(1). 1982.

习　题

1. 表面、晶界、相界有何差别？

2. 表面张力和表面自由焓在固体中不能混淆，何故？

3. 在高温下将某金属熔于 Al_2O_3 片上

(a)若 Al_2O_3 的表面自由焓约为 $1J/m^2$，此熔融金属的表面自由焓也与之相似。二者之界面自由焓约为 $0.3J/m^2$，求接触角 θ。

(b)若在同一高温下热处理，测得热腐蚀槽角为 157°，求 γ_{ss}(即 Al_2O_3 之间的晶界自由焓)。

(c)混合 30%金属粉末与 Al_2O_3 烧成金属陶瓷，并加热到金属熔点以上，试大致勾画出该种瓷的显微结构。

(4)重合位置点阵模型的基本思想是什么？结构单元模型做了哪些改进？

(5)错配位、错相界与亚晶界的区别是什么？

(6)为什么完全铺展时，说润湿角 $\theta=0°$不恰当？（参考傅鹰《化学热力学导论》p379）

(7)什么叫界面偏析？产生界面偏析的主要原因是什么？

第三篇　过程动力学

第一章　扩散过程

本章将讨论扩散的宏观规律、微观规律以及互扩散系数的概念。在学习这些内容的同时应该弄清楚什么是扩散、为什么要研究扩散、如何利用数学工具来解决与扩散有关问题，以及影响扩散系数的主要因素。

扩散是一种由热运动所引起的杂质原子或基质原子的输运过程。在液态中，原子或分子可以比较自由地移动，在固体中原子相对地比较稳定，基本上固定在各格点附近，在较高温度，它们可以通过扩散的方式移动。无机材料在高温下发生的微观结构的变化以及化学反应往往都是通过扩散进行的，扩散的研究又和在固体中的点缺陷及其它们的运动有密切联系，因此，可以说扩散的知识是理解高温下固体中发生变化的基础。

对扩散现象的研究主要有以下两方面：一是对定向扩散流建立数学方程式，总结出扩散的宏观规律，使我们能在已知边界条件，已知扩散系数的条件下，计算杂质浓度的分布情况，或者反过来通过实验利用这些数学公式来计算扩散系数。其二是搞清扩散的微观本质，即原子如何在固态中从一个位置迁移到另一个位置，并探讨微观运动和扩散系数之间的关系，从而能比较深入地分析影响扩散的因素。

第一节　扩散的宏观规律

在较普遍的条件下，出现定向扩散流的条件是在媒质中存在化学位梯度，在接近理想溶液的情况下，扩散的驱动力是浓度梯度。本节仅讨论后一种情况即建立以浓度梯度为推动力的扩散方程。

一、扩散方程的建立

为了得到 n 型或 p 型半导体，人们采取往半导体 Si 中扩散磷或硼。一般方法是将磷或硼涂在硅片上置于高温下，让其往硅片内部扩散。如图 3-1-1 所示，图中 1、2、3 条曲线表示各时刻三种不同的浓度分布，这种曲线是可以通过解限定源的扩散方程得到的。得到了这些曲线，我们就可以知道在任一时刻，杂质浓度在 x 方向上的分布状况。反之也可以知道要扩散多少时间，在 $x=a_0$ 的具体位置上到达了规定的杂质浓度。这些在半导体器件工艺中必不可少。从此例中还可以看出，扩散过程中杂质浓度不但随时间变化而且也随坐标位置而变化，自变数不仅是时间，而且还有空间坐标。因此，要建立的方程一定是偏微分方程。

扩散运动的强弱可用“单位时间里通过单位横截面的原子或分子数”表示，称为扩散流强度，用 J 表示。扩散流强度 J 与浓度梯度 $\frac{\partial C}{\partial x}$ 的关系，根据实验结果在一维情况下是

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x} \tag{3-1-1}$$

式中 D 称为扩散系数，负号表示扩散转移的方向(浓度减小的方向)与浓度梯度(浓度增大的方向)相反。这一方程又称菲克第一定律。

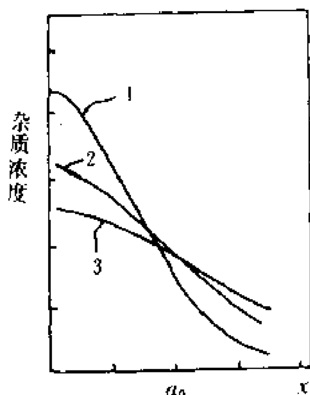


图 3-1-1　各时刻杂质浓度沿 x 方向分布示意图

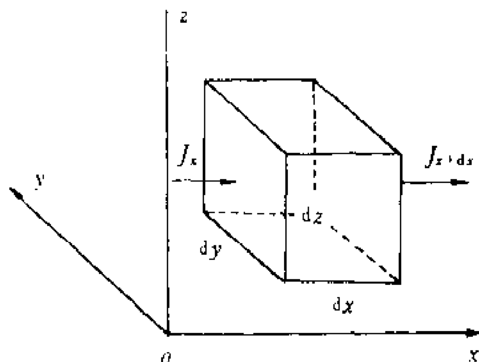


图 3-1-2

下面利用微体积元，根据已知的物理规律来研究一维扩散问题中的浓度在空间中的分布及随时间的变化规律。图 3-1-2 表示在一直角坐标系中取出一个微体积元，边长为 dx, dy, dz。在这个平行六面体中的浓度变化取决于扩散强度 J 向它汇集或从它发射，也就是取决于穿过它的表面的流量。在一维问题中如只沿 x 方向进行，扩散流并不穿过前后和上下四面，只穿过左右两面。在左面，流量 $J|_x dydz$ 是流入，在右面流量 $J|_{x+dx}dydz$ 则是流出。

$$\begin{aligned}\text{净流入量} &= (J|_x - J|_{x+dx})dydz = -(J|_{x+dx} - J|_x)dydz \\ &= -\frac{\partial J}{\partial x}dxdydz = \frac{\partial}{\partial x}(D\frac{\partial C}{\partial x})dxdydz\end{aligned}$$

于是得到

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\text{净流入流量}}{dxdydz} = \frac{\partial}{\partial x}(D\frac{\partial C}{\partial x})$$

当扩散系数是常数时有：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

或

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \tag{3-1-2}$$

式(3-1-2)就是一维的扩散方程，又称为菲克第二定律。在三维情况下的扩散方程是：

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}) = 0$$

二、在无限物体情况下扩散方程的通解

偏微分方程是 $\frac{\partial C}{\partial t} - D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0$，初始条件是 $C|_{t=0} = \varphi(x)$，由于是无界空间，所以没有边界条件。

设分离变数形式的试探解为

$$C(x,t) = X(x)T(t) \tag{3-1-3}$$

将此假设的解代入原方程，得到一常微分方程

$$X\frac{\partial T}{\partial t}-D\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}T=0 \tag{3-1-4}$$

用 DXT 遍除各项得：

$$\frac{\frac{\partial T}{\partial t}}{DT}=\frac{\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}}{X}$$

等式两边分别是时间 t 和坐标 x 的函数。t,x 是独立的变量，一般情况下不可能相等，除非两边实际上是同一常数。现在二者之间划了等号，显然它们都等于一个常数，把这个常数记作 $-\lambda^2$，这样就得到二个常微分方程

$$\begin{cases}\dfrac{1}{DT}\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}=-\lambda^2 & (3\text{-}1\text{-}5)\\[2ex] \dfrac{1}{X}\dfrac{\mathrm{d}^2X}{\mathrm{d}x^2}=-\lambda^2 & (3\text{-}1\text{-}6)\end{cases}$$

对于常微分方程(3-1-5)得到的解为

$$T=\gamma e^{-D\lambda^2 t}$$

从这个结果中我们可以理解到，常数选用 $-\lambda^2$ 是有道理的。若没有负号，随时间 t 的增加，浓度无限增加，这显然不可能。

常微分方程(3-1-6)的解为：

$$X=(\alpha\cos\lambda x+\beta\sin\lambda x)$$

将(3-1-5)(3-1-6)二式的解代入(3-1-3)式得：

$$C(x,t)=T(t)X(x)=\gamma e^{-D\lambda^2 t}(\alpha\cos\lambda x+\beta\sin\lambda x)$$

令 $A=\gamma\alpha, B=\gamma\beta$

$$C(x,t)=e^{-D\lambda^2 t}(A\cos\lambda x+B\sin\lambda x) \tag{3-1-7}$$

偏微分方程 $\frac{\partial C}{\partial t}-D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}=0$ 的通解是 λ 取各种不同值的线性叠加，即

$$C(x,t)=\sum_{\lambda=-\infty}^{\infty}e^{-D\lambda^2 t}(A\cos\lambda x+B\sin\lambda x) \tag{3-1-8}$$

由于在无限物体的情况下，没有边界条件的限制，参量 λ 完全是任意的，可取任意实数，所以可以用对 λ 从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 的积分来代替按 λ 个别数值的求和，于是(3-1-8)变为

$$C(x,t)=\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\lambda^2 Dt}(A\cos\lambda x+B\sin\lambda x)\mathrm{d}\lambda$$

为了确定 A 和 B，我们利用初始条件 $C(x,0)=\varphi(x)$

$$C(x,0)=\varphi(x)=\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\lambda^2 D0}(A\cos\lambda x+B\sin\lambda x)\mathrm{d}\lambda$$

$$=\int_{-\infty}^{\infty}A\cos\lambda x\mathrm{d}\lambda+\int_{-\infty}^{\infty}B\sin\lambda x\mathrm{d}\lambda$$

这是傅立叶积分的形式，提醒我们把 $\varphi(x)$ 也展开成傅立叶积分的形式

$$\varphi(x)=\int_{-\infty}^{\infty}\left\{\left[\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(\xi)\cos\lambda\xi\mathrm{d}\xi\right]\cos\lambda x+\left[\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(\xi)\sin\lambda\xi\mathrm{d}\xi\right]\sin\lambda x\right\}\mathrm{d}\lambda$$

经比较得到

$$A=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(\xi)\cos\lambda\xi\mathrm{d}\xi$$

$$B=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(\xi)\cos\lambda\xi\mathrm{d}\xi$$

将 A、B 值代入到通解中得到：

$$C(x,t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\lambda^2Dt}\left\{\int_{-\infty}^{\infty}\varphi(\xi)(\cos\lambda\xi\cos\lambda x+\sin\lambda\xi\sin\lambda x)\mathrm{d}\xi\right\}\mathrm{d}\lambda$$

$$=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\lambda^2Dt}\left[\int_{-\infty}^{\infty}\varphi(\xi)\cos\lambda(\xi-x)\mathrm{d}\xi\right]\mathrm{d}\lambda$$

经过积分换元

$$C(x,t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(\xi)\left[\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\lambda^2Dt}\cdot\mathrm{e}^{i(\xi-x)\lambda}\mathrm{d}\lambda\right]\mathrm{d}\xi$$

引用定积分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\lambda^2Dt}\mathrm{e}^{i(\xi-x)\lambda}\mathrm{d}\lambda=\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{Dt}}\mathrm{e}^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}}$$

于是有：

$$C(x,t)=\frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}\int_{-\infty}^{\infty}\varphi(\xi)\mathrm{e}^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}}\mathrm{d}\xi \tag{3-1-9}$$

(3-1-9)式就是对于各向同性无限物体的扩散方程之通解。此式可以求出在 t 时刻，x 为某一确定值的位置上的杂质浓度。显然这数值必与最初杂质沿 x 方向的分布 $C(x,0)=\varphi(x)$ 有关。这两者若都用 x 表示容易引起混乱，故一个用 ξ 表示，一个用 x 表示。

三、限定源扩散

仍以向半导体 Si 中扩散硼为例。若将硼涂在硅片表面，研究杂质穿过硅片的一面向里扩散问题时，可以不管另一面的存在，把硅片内部当做半无界空间。这种只让硅片表面层已有的杂质向硅片内部扩散，不再增添新的杂质，就是所谓限定源的扩散问题。

(1)δ 函数。为了突出主要因素，在物理学中常常运用质点、点电荷、瞬时力、无限薄层等抽象模型。质点的体积为零，所以它的密度为无限大，但密度的体积积分（总质量）却又是有限的。点电荷的体积为零，所以它的电荷密度（电量/体积）为无限大，而电荷密度的体积积分（总电量）却又是有限的。在无限薄层中体积为零，所以在该层中浓度将是无限大（杂质总量/体积），但是浓度的体积积分却是有限的。为了描述这一类抽象概念，定义 δ 函数如下：

$$\delta(x-x_0)=\begin{cases}0, x-x_0\neq 0,\\ \infty, x-x_0=0\end{cases}$$

$$\int_a^b\delta(x-x_0)\mathrm{d}x=\begin{cases}0, a、b\text{ 都小于 }x_0\text{，或都大于 }x_0,\\ 1, a<x_0<b.\end{cases}$$

图 3-1-3 是 δ 函数的示意图。曲线的“峰”无限高但无限窄，曲线下的面积是有限值 1。这样位于 x_0，而杂质量为 φ_0 的浓度可记作 $\varphi_0\delta(x-x_0)$，当 $x_0=0$ 时，记作 $\varphi_0\delta(x-0)$。

(2)限定源扩散问题的解

偏微分方程：$\frac{\partial C}{\partial t}-D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}=0$

边界条件：由于没有从外面流入物质，所以

$$J(x,t)\big|_{x=0}=-D\frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{x=0}=0$$

即

$$\frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{x=0}=0$$

这是第二类齐次边界条件。

初始条件：$C|_{t=0}=\varphi_0\delta(x-0),(x>0)$。

这个初始条件表明在硅片表面涂有无限薄层的硼或磷杂质，当 x 稍大于零即稍深入硅片一点处在 $t=0$ 时浓度为零，而浓度的体积积分

$$\int_0^{\infty}\varphi_0\delta(x-0)\mathrm{d}x=\varphi_0$$

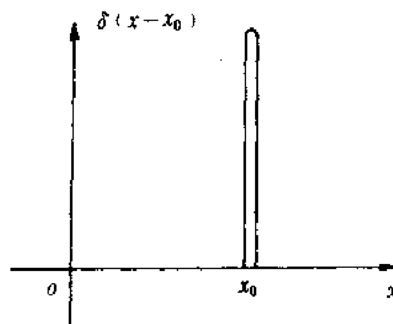


图 3-1-3

φ_0 是每单位面积硅片表面层原有的杂质总量。根据边界条件 $\left.\frac{\partial C}{\partial x}\right|_{x=0}=0$，可以知道浓度分布曲线在 $x=0$ 处的切线斜率等于零，这表明是偶延拓。也就是我们假定把另一块涂上 φ_0 的薄层完全相同的硅片放在 0—$-x$ 的位置上（见图 3-1-4），让杂质向两边扩散，将得到一个对称的图形。这样问题就可以从向半无限物体的扩散转化成扩散源是 $2\varphi_0$ 的杂质在无限物体中的扩散，于是有：

$$\begin{cases}\dfrac{\partial C}{\partial t}-D\dfrac{\partial^2 C}{\partial x^2}=0,\\ C|_{t=0}=2\varphi_0\delta(t)\end{cases}$$

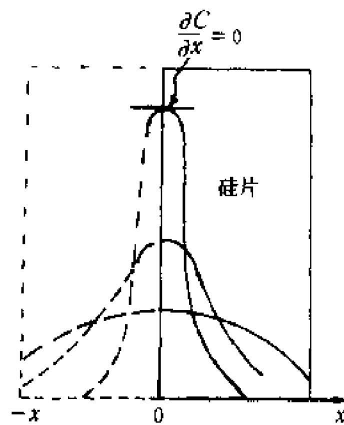


图 3-1-4

引用无限物体扩散方程的解，可得到：

$$C(x,t)=\int_{-\infty}^{+\infty}2\varphi_0\delta(\xi)\left(\frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}\mathrm{e}^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}}\right)\mathrm{d}\xi \tag{3-1-10}$$

由于 δ 函数有一个重要性质：

$$\int_{-\infty}^{\infty}f(x)\delta(x)\mathrm{d}x=f(0) \tag{3-1-11}$$

将(3-1-11)式代入(3-1-10)可得

$$C(x,t)=\frac{\varphi_0}{\sqrt{\pi Dt}}\mathrm{e}^{-\frac{x^2}{4Dt}} \tag{3-1-12}$$

这就是限定源扩散方程的解。

四、恒定源扩散

玻璃的化学增强，通常是将普通钠钙硅酸盐玻璃，在硝酸钾熔盐中进行离子交换。钾离子进入玻璃表面层，由于其离子半径较大，使玻璃表面层产生预应力，达到增强目的。在硝酸钾熔盐中有足够的钾离子源源不断地穿过玻璃表面向玻璃内部扩散。由于钾离子供应充分，玻璃表面的钾离子浓度不会因为扩散的进行而减少，将保持一个恒定的数值 N_0（一般是相应温度下，玻璃对该种杂质离子的饱和溶解度）。这样，相当于往玻璃内扩散的扩散源之杂质量是恒定的，故称为恒定源扩散。我们仍可以把玻璃片看成一个半无界空间，边界条件则有所变化。

偏微分方程：$\dfrac{\partial C}{\partial t}-D\dfrac{\partial^2 C}{\partial x^2}=0$，

边界条件：$C|_{x=0}=N_0$，

初始条件：$C|_{t=0}=0$。

首先把非齐次边界条件化为齐次的，为此令：

$$C(x,t)=N_0+\omega(x,t)$$

这样就把 C 的定解问题转化为 ω 的定解问题。

$$\begin{cases} \dfrac{\partial\omega}{\partial t} - D\dfrac{\partial^2\omega}{\partial x^2} = 0, \\ \omega|_{x=0} = C|_{x=0} - N_0 = 0, \\ \omega|_{t=0} = C|_{t=0} - N_0 = 0 - N_0 = -N_0。\end{cases}$$

这是第一类齐次边界条件。这种边界条件意味着奇延拓，奇延拓的意义是：

$$\varphi(x) = \begin{cases} \varphi(x), x > 0, \\ -\varphi(-x), x < 0。\end{cases}$$

这样就把一个半无界空间 $x>0$ 的定解问题转化为求解无界空间中的定解问题。

$$\frac{\partial\omega}{\partial t} - D\frac{\partial^2\omega}{\partial x^2} = 0$$

$$\omega|_{t=0} = \begin{cases} -N_0, x > 0, \\ +N_0, x < 0。\end{cases}$$

仍引用无限物体扩散方程的解：

$$\omega(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}\left[\int_{-\infty}^{0} N_0 e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}}d\xi + \int_{0}^{\infty}(-N_0)e^{-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}}d\xi\right]$$

在右边第一积分中令 $z_1 = \dfrac{x-\xi}{2\sqrt{Dt}}, dz_1 = -\dfrac{d\xi}{2\sqrt{Dt}}$

在右边第二积分中令 $z = \dfrac{\xi - x}{2\sqrt{Dt}}, dz = \dfrac{d\xi}{2\sqrt{Dt}}$

于是：

$$\omega(x,t) = -\frac{N_0}{2\sqrt{\pi Dt}}\left[\int_{\infty}^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-z_1^2}dz_1 2\sqrt{Dt} + \int_{\frac{-x}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-z^2}dz 2\sqrt{Dt}\right],$$

$$\omega(x,t) = -\frac{N_0 2\sqrt{Dt}}{2\sqrt{\pi Dt}}\int_{-x/2\sqrt{Dt}}^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-z^2}dz$$

由于被积函数是偶函数，所以：

$$\omega(x,t) = -\frac{2N_0}{\sqrt{\pi}}\int_0^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-z^2}dz$$

通常把 $\dfrac{2}{\sqrt{\pi}}\displaystyle\int_0^x e^{-z^2}dz$ 叫做误差函数，记作 $\mathrm{erf}x$。

于是

$$\omega(x,t) = -N_0\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

所求解是：

$$C(x,t) = N_0 + \omega(x,t) = N_0\left[1 - \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] \tag{3-1-13}$$

式中 $(1-\mathrm{erf}\dfrac{x}{2\sqrt{Dt}})$ 叫作余误差函数，在数学手册中列有表格，可以一一查找。

例 1 为了化学增强，将普通钠钙硅酸盐玻璃，在硝酸钾熔盐中进行离子交换。实验测得在 723K 的温度下，K^+ 在该玻璃中的扩散系数为 $D=0.1\mu m^2/min$，按此求 $t=200,400,600,800min$ 时，钾离子在玻璃中的分布状况。

解：这是一个恒定源扩散问题，所以应代入(3-1-13)式求出各时刻，钾离子浓度在 x 方向上的分布情况。显然这个计算并不复杂，只要把 t, D, N_0 的具体数值代入，在每一时刻设定若干

个 x 值求出若干个浓度值。在直角坐标中找出对应的点并连成曲线，然后再换一个时间值，重复上述过程。把 4 个时间值都代入后即可得到 4 条相应的钾离子浓度分布曲线。由于计算工作量较大，可利用电子计算机来进行，下面是该计算过程的程序和结果：

```
10:GRAPH
20:LINE -(25,-250),9 : SORGN
25:LINE (0,0)-(172,220),0,0,8
30:LINE (0,200)-(5,200),0,0 : LINE -(-12,200),9
35:CSIZE 1 : LPRINT "1 ."
40:LINE (0,160)-(5,160),0,0 : LINE -(-12,160),9
45:LPRINT ".8"
47:LINE (0,120)-(5,120),0,0 : LINE -(12,120),9
50:LPRINT ".6"
52:LINE (0,80)-(5,80),0,0 : LINE -(-12,80),9
54:LPRINT ".4"
56:LINE (0,40)-(5,40),0,0 : LINE -(-12,40),9
58:LPRINT ".2"
60:LINE -(-12,0),9 : CSIZE 1 : LPRINT "0"
61:LINE -(-18,60),9 : ROTATE 3 : COLOR 3
62:LPRINT "C (concentration)" : ROTATE 0 : COLOR 0
63:LINE -(0,10),9 : CSIZE 1 : LPRINT "0"
64:LINE (40,0)-(40,5),0,0 : LINE -(35,-10),9
66:LPRINT "10"
68:LINE (80,0)-(80,5),0,0 : LINE -(75,-10),9 : LPRINT "20"
70:LINE (120,0)-(120,5),0,0 : LINE -(115,-10),9 : LPRINT "30"
72:LINE (160,0)-(160,5),0,0 : LINE -(155,-10),9 : LPRINT "40"
74:G=200 : Z=0 : V=0 : U=200
75:GOSUB 88
76:G=400 : Z=1 : GOSUB 88
78:G=600 : Z=2 : GOSUB 88
80:G=800 : Z=3 : GOSUB 88
81:LINE -(100,200),9 : COLOR 0 : LPRINT "t=200 s"
82:LINE -(100,180),9 : COLOR 1 : LPRINT "t=400 s"
83:LINE -(100,160),9 : COLOR 2 : LPRINT "t=600 s"
84:LINE -(100,140),9 : COLOR 3 : LPRINT "t=800 s"
85:LINE -(50,-30),9 : LPRINT "x (micron)"
86:END
88:FOR B=0  TO 150STEP 15
89:X=0
90:X=X+B/(10*J(0.1*G))
100:Y1=0
110:Y2=0
120:N=20
130:FOR I=1  TO 4*N+1  STEP 4
140:S=1
```

```
145:I=1
150:FOR K=1  TO I
160:S=S*X
170:NEXT K
175:FOR H=1  TO (I-1)/2
180:T=T*H
185:NEXT H
190:L=I
195:Y1=Y1+S/(T*L)
200:NEXT I
210:FOR A=3  TO 4*N-1  STEP 4
215:P=1:M=1
220:FOR C=1  TO A
225:P=P*X
230:NEXT C
235:FOR D=1  TO (A-1)/2
240:M=M*D
245:NEXT D
250:L=A
255:Y2=Y2+P/(M*L)
260:NEXT A
270:Y=2/(π∧1/2))*(Y1-Y2)
280:F=200*(1-Y)
290:LINE (V,U)-(B,F),0,2
300:V=B:U=F
310:NEXT B
315:LINE -(0,200),9:V=0:U=200
320:RETURN
```

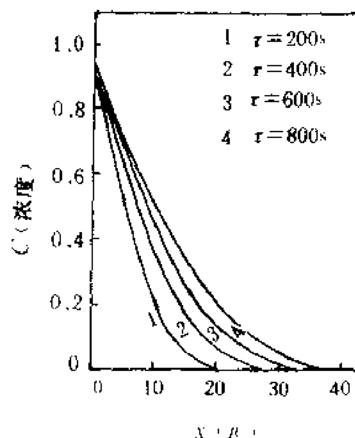


图 3-1-5

五、扩散系数的测定

(1)放射性同位素方法

冶金炉使用期限和生产率在极大程度上决定于耐火材料的寿命，约有60%～65%的各种耐火材料是由于熔渣作用而损坏的。应用放射性同位素研究耐火材料被液态和固态冶金熔渣损坏过程，可以使我们对这种损坏的机构更加明确。例如有人研究了冶金炉内衬的许多耐火材料和氧化铁在1393～1603K范围内的相互作用，研究是用放射性同位素^{59}Fe进行的。将氧化铁和含放射性同位素的少量氧化物仔细地混合在一起，将此种混合物薄薄地涂在耐火材料试样上。然后在一定温度下停留40～60h，取出后从试样的放射性表面上逐步取层，并进行放射性强度的测定。用千分尺测量取下层的厚度以确定扩散深度x。这是属于限定源扩散，因此不同保温时间及不同深度上的扩散杂质浓度应该用限定源扩散问题的解

$$C(x,t)=\frac{\varphi_0}{\sqrt{\pi Dt}}e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

另一方面，实验证明，放射性强度$I(x)$正比于该深度上扩散物质之浓度，即：

$$I(x)\propto C(x,t)=\frac{\varphi_0}{\sqrt{\pi Dt}}e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

两边取对数得到：

$$\ln I(x) \propto \ln C(x,t) = \ln \frac{\varphi_0}{\sqrt{\pi Dt}} - \frac{x^2}{4Dt}$$

将 $\ln I(x)$ 对 x^2 作图，得到的截距是 $\ln \frac{\varphi_0}{\sqrt{\pi Dt}}$，得到的斜率是 $\frac{1}{4Dt}$。

因此有：

$$\mathrm{tg}\alpha = \frac{1}{4Dt}, D = \frac{1}{4\mathrm{tg}\alpha t}。$$

$\mathrm{tg}\alpha$ 为斜率，t 为对应的保温时间，皆为已知，D 可求得。利用这种方法测得镁砖和铬镁砖的扩散系数数量级是 $10^{-9}(\mathrm{cm}^2/\mathrm{s})$ 而硅砖是 $10^{-8}(\mathrm{cm}^2/\mathrm{s})$。也就是说铁在硅砖中发生的扩散较镁砖及铬镁砖快，这与硅砖抗渣性不如镁砖和铬镁砖的事实相符合。扩散系数的数据是衡量耐火材料抗渣性能好坏的一个重要指标。

(2)测 p-n 结深度的方法

在半导体扩散工艺中常用此法。即利用 p 型和 n 型半导体得失电子的能力不同或者说氧化、还原的能力不一样。将扩散好的硅片磨出一定角度的斜面，浸泡在硫酸铜溶液中，还原能力强的部分使 Cu^{2+} 还原成金属铜出现铜的颜色。再借助读数显微镜测出 a 的具体数值(见图 3-1-6)，根据三角函数可算出 p-n 结深度 x_0。将 x_0 代入哪个公式来计算扩散系数 D，则要看具体的扩散条件。

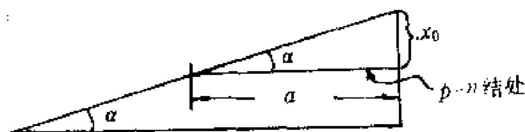


图 3-1-6

第一，若是用恒定表面浓度的扩散方法，则代入公式(3-1-8)，即：

$$C(x_0,t) = N_0[1 - \mathrm{erf}(\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}})]$$

式中：$C(x_0,t)$ 称为基底浓度，可用方块电阻的方法求得；N_0 是扩散时的温度条件下该种物质的饱和溶解度，可查表获得。这样就可求得误差函数 $\mathrm{erf}(\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}})$，再通过查误差函数表得到 $\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}}$ 的数值。x_0 已求得，保温时间已知，扩散系数 D 可求。

第二，若是用限定源的方法进行扩散，则代入公式(3-1-12)，即：

$$C(x,t) = \frac{\varphi_0}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

两边取对数：

$$\ln C = -\frac{x^2}{4Dt}\ln e + \ln \frac{\varphi_0}{\sqrt{\pi Dt}}$$

$$x = 2(Dt)^{\frac{1}{2}}[\ln \frac{\varphi_0}{C}(\pi Dt)^{-\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}}$$

$$C(0,t) = \frac{\varphi_0}{\sqrt{\pi Dt}} e^0$$

$C(0,t)$ 为任一时刻的表面浓度，记作 C_s，则

$$C_s = \frac{\varphi_0}{\sqrt{\pi Dt}}$$

$$x = 2(Dt)^{\frac{1}{2}}(\ln \frac{C_s \sqrt{\pi Dt}}{C \sqrt{\pi Dt}})^{\frac{1}{2}}$$

$$= 2(Dt)^{\frac{1}{2}}(\ln \frac{C_s}{C})^{\frac{1}{2}}$$

$$x_0 = 2(Dt)^{\frac{1}{2}}(\ln \frac{C_s}{C_{x_0}})^{\frac{1}{2}}$$

式中 C_s,C_{x_0}皆为已知,x_0 测得,D 可求。

第二节 扩散的微观规律

一、扩散和布朗运动

布朗运动也可称为热运动,不仅在气体和液体中有,在固体中也同样存在。在固体中原子不断地从一个平衡位置跃迁到另一个平衡位置。例如 1223K 时碳原子在 γ-Fe 中每秒钟要跃迁 10^{10}次。

(1)平均平方位移。在晶格中原子每次跃迁的距离就是该方向上的原子间距,可以认为基本相同。一个原子经过多次跃迁才出现一个净位移,如图 3-1-7 所示。但单位时间内原子跃迁的次数愈多造成较大净位移的可能性愈大,或者说回到原来位置的可能性愈小。所以可以认为单位时间内的净位移愈大,表征布朗运动愈强烈。这种净位移的大小与浓度梯度的存在与否无关。没有浓度梯度时原子的布朗运动照样存在,只是没有浓度梯度时不出现定向扩散流。各原子净位移,从统计观点看,由于有正有负加起来为零。但不管净位移有正有负,平方之后为正,这样用起来就比较方便,所以出现平方位移。把每个杂质原子平方位移加起来,再被杂质原子总数除,即为平均平方位移,用 $\overline{X}^2$ 表示。

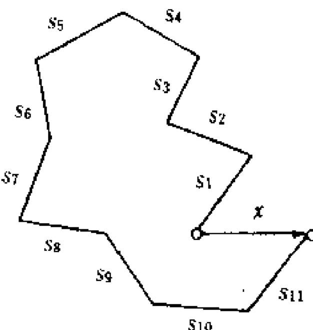


图 3-1-7

$$\overline{X}^2 = \frac{X_1^2 + X_2^2 + \cdots + X_N^2}{N} \tag{3-1-14}$$

每个杂质原子平方位移和每次跃迁的关系式是:

$$X_i^2 = (s_1 + s_2 + \cdots + s_n)^2$$
$$= \sum_{j=1}^{n} s_j^2 + 2\sum_{j=1}^{n-1}\sum_{k=j+1}^{n} s_j s_k \tag{3-1-15}$$

在式(3-1-15)中,由于 s_j^2 不可能为零,所以 n 愈大,X_i^2 愈大,又一次说明 $\overline{X}^2$ 的大小反映了布朗运动的强弱。

(2)导出 $\overline{X}^2$ 和 D 的关系式

设有 ϕ_1 个原子具有 X_1 的位移量,ϕ_2 个原子具有 X_2 的位移量,……则平均平方位移为

$$\overline{X}^2 = \frac{\phi_1 X_1^2 + \phi_2 X_2^2 + \cdots + \phi_i X_i^2}{\phi_0} \tag{3-1-16}$$

式中 $\phi_1+\phi_2+\cdots+\phi_i=\phi_0$,$\phi_0$ 表示每单位面积表面层原有的杂质总量。扩散之后全部杂质 ϕ_0 在沿整个 x 轴$(-\infty,+\infty)$的分布是:

$$C(x,t) = \frac{\phi_0}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

可以假设在 dx 的小间隔中各杂质的净位移相同(见图 3-1-8),于是有:

$$\bar{X}^2 = \frac{C(x_1,t)\mathrm{d}xX_1^2 + C(x_2,t)\mathrm{d}xX_2^2 + \cdots + C(x_i,t)\mathrm{d}xX_i^2}{\phi_0}$$

式中 $C(x_1,t)\mathrm{d}x=\phi_1$;$C(x_2,t)\mathrm{d}x=\phi_2$;$\cdots$;$C(x_i,t)\mathrm{d}x=\phi_i$。

若间隔趋向无穷小,求和变成积分,同时在半无限的情况下扩散总量是$\frac{\phi_0}{2}$。所以有:

$$\bar{X}^2 = \frac{1}{\frac{\phi_0}{2}}\int_0^\infty \frac{\phi_0}{2\sqrt{\pi Dt}}e^{-\frac{x^2}{4Dt}}x^2\mathrm{d}x$$

$$= 2Dt \qquad (3\text{-}1\text{-}17)$$

若是三维扩散的情况下沿 $+x$ 方向的扩散量只有$\frac{\phi_0}{6}$,按此可得到:

$$\bar{X}^2 = 6Dt \qquad (3\text{-}1\text{-}18)$$

图 3-1-8

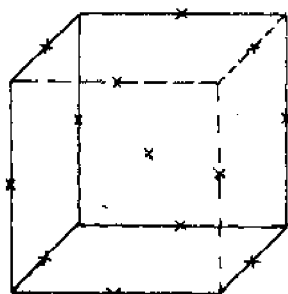
上述结果表示扩散系数直接反应了布朗运动的强弱。

上面推导过程中,不涉及具体的扩散机构(即具体跃迁方式),也不涉及具体的晶体结构。并认为每次向各方向跃迁的机率都相同,而且每次跃迁和前一次跃迁无关。这种通常称做随机-走动扩散。

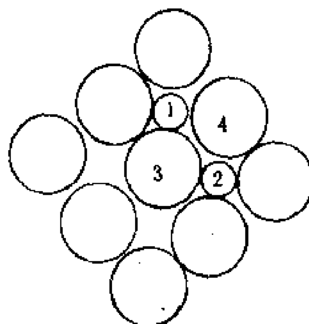
二、扩散机制

(1)间隙机制

当某原子从一个间隙位置转移到另一个间隙位置而没有引起基质晶格的永久性畸变,我们就可以说该原子是借助于间隙机制进行了扩散。图 3-1-9(a)显示了立方面心格子的间隙位置。借助于间隙机制扩散的原子,将在这些间隙点所组成的空格子中从一个位置跃迁到另一个



(a)



(b)

图 3-1-9

位置。图 3-1-9(b)显示了立方面心格子中(100)面的一个填隙原子,正要从位置 1 到位置 2。显然在标有记号 1 的原子能够跃迁到最近邻位置 2 之前,基质晶格的原子 3 和 4 必先移动分开到足够让原子 1 通过。这种局部地暂时的畸变构成了一个填隙原子改变位置的势垒。在杂质原子的半径比基质原子的半径小得多时,往往采用间隙机制来进行扩散。当填隙原子半径逐渐地和基质原子一样大小时,跃迁引起局部畸变过大,就会被另外的机制所取代。

(2)空位机制

某个占有正常格点位置的原子跃迁到近邻的空位上,这个原子就可以说是空位机制的扩

散。空位机制的扩散也要克服一定的势垒。图 3-1-10(a)显示了在立方面心格子中原子 A 要跃迁到空位 B 的过程中受到阻力的情况。图 3-1-10(b)显示了这种跃迁在晶胞中实际位置的情况。

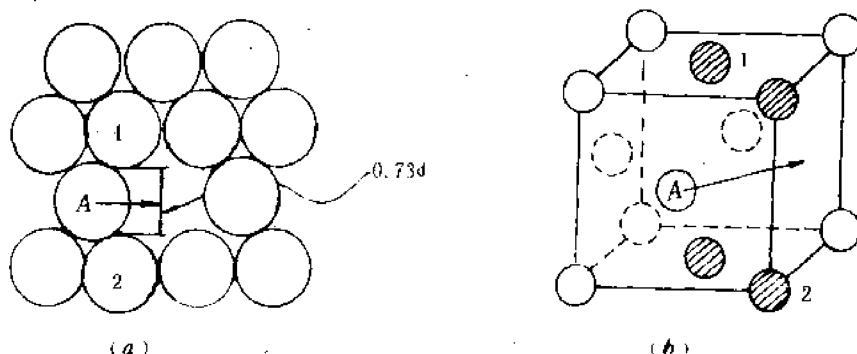


图 3-1-10

空位机制要求的畸变能并不大，这种机制目前是在各种离子化合物和氧化物及合金中占有支配地位。

(3)环形机制

两个最邻近的原子进行简单的位置交换而进行扩散的想法在 1930 年就提出。由于这种位置交换可能引起较大的局部畸变，并没有被多数人接受。到 1950 年，Zener 指出，如果用 3 个或 4 个原子作为一组进行旋转，这样引起的局部畸变将比简单的两个原子的位置交换要小。这个道理从图 3-1-11 中一目了然。人们把这种利用一组原子旋转来进行的扩散称做环形扩散机制。

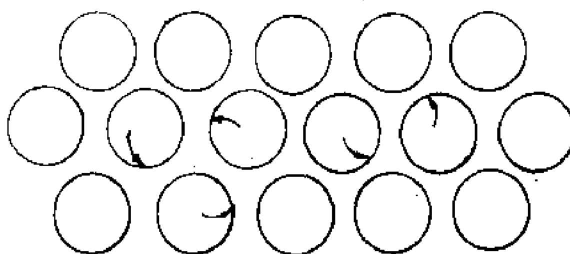


图 3-1-11

三、三维空间的无序-走动扩散实例

对于三维空间的无序-走动扩散，在不涉及具体扩散机制以及晶体结构的前提下，导出了公式(3-1-18)即 $\overline{X^2}=6Dt$。

如果涉及到具体扩散机制以及晶体结构，此公式是否适用，应做哪些修正。我们以在面心立方格子中的空位扩散为例进行分析。

图 3-1-12 显示了在面心立方晶格中空位 A 可能跃迁的 12 个方向矢量。这 12 个矢量是等价的，因此向这 12 个方向跃迁的几率应该相等。

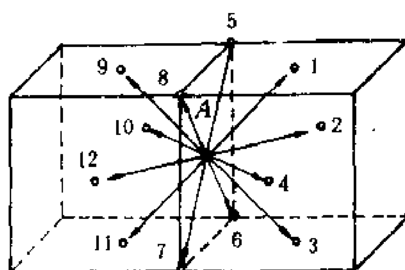


图 3-1-12

从图中可以看出，对于每个特定的跃迁矢量，必定有另一个方向相反大小相等的跃迁矢量，如图中的 $\vec{s}_6$、$\vec{s}_8$，所以有：

$$\sum_{j=1}^{12}\vec{s}_i\vec{s}_j = s^2\sum_{j=1}^{12}\cos\theta_{ij} = 0$$

所以式(3-1-15)在空位扩散机制和立方面心格子这样一个具体条件下，第二项为零，即

$$\bar{X}^2 = \sum_{j=1}^{n} s_j^2 = ns^2$$

考虑到

$$\bar{X}^2 = 6Dt$$

可得到

$$D = \frac{ns^2}{6t} \tag{3-1-19}$$

式中$\frac{n}{t}$是单位时间内空位跃迁次数，它与空位相邻的可供跃迁的结点数 z，以及和原子跃迁到邻近空位的跃迁频率 ν 有关，故有：

$$\frac{n}{t} = z\nu$$

对立方面心格子，$z=12$。s 是跃迁距离，且有 $s=\frac{\sqrt{2}}{2}a$，a 为晶胞参数。这样，对于立方面心格子中空位扩散的扩散系数为：

$$D = \frac{ns^2}{6t} = \frac{1}{6}12 \cdot \nu \cdot \frac{2}{4}a^2 = a^2\nu \tag{3-1-20}$$

为了适应不同的结构状态，上式可写成：

$$D = \alpha a^2\nu = \alpha a^2\nu_0 e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \tag{3-1-21}$$

α 是决定于晶体结构的几何因子，对于体心立方和面心立方格子 $\alpha=1$。

关于填隙原子的扩散，当其浓度很小时，可以认为每个填隙原子周围的间隙位置都是空着的。每次跃迁之后，填隙原子周围的情况皆相同，无须考虑填隙原子周围是否存在空位，因此填隙原子扩散系数公式(3-1-21)式有同样形式。

四、晶格原子的扩散

占据在正常格点位置上的原子(杂质原子或基质原子)的扩散称为晶格原子的扩散。如果占据在正常格点的扩散原子和周围原子是相同的，这种晶格原子的扩散叫做自扩散。晶格原子的扩散机制最普遍的仍然是原子跃迁入邻近之空位进行的，但应注意空位扩散和以空位机制的晶格原子扩散是有区别的。前者关心的是空位的迁移，后者关心的是原子的迁移。对于空位扩散，在空位的近邻并不需要一定有空位，空位的每次跃迁也与前一次无关。但原子扩散则不同，对于指定原子，当其实现了第一次跳跃之后必须等到一个新的空位移动到它的邻位才能实现第二次跃迁。因此单位时间内原子的迁移次数不仅与 z 和 ν 有关，而且还与空位浓度 N_v 有关，所以式(3-1-21)应变为如下形式：

$$D_a = \alpha a^2 N_v \nu = \alpha a^2 N_v \nu_0 e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \tag{3-1-22}$$

通常用示踪原子的方法来研究自扩散系数，但当仔细考虑示踪原子扩散时，还有一个相关因子要考虑。图 3-1-13 中是立方面心格子的(111)面，假设 6 位置上原先是被指定原子跃迁到原先是空位的 7 位置，该原子在位置 7 上要再进行跃迁，最大可能是再回到位置 6，其次是 1 和 5 位置，也就是空位先跃入 5(或 1)位置，然后再与位置 7 上的指定原子交换，显然跃往 3 位置的可能性最小。这说明了每次跃迁和前一次是有关的。同时也可以理解同样经过 n 次跃迁，被指定原子迁移的距离将比空位扩散的小，这个消弱的程度用相关因子 f 来表示。由于公式(3-

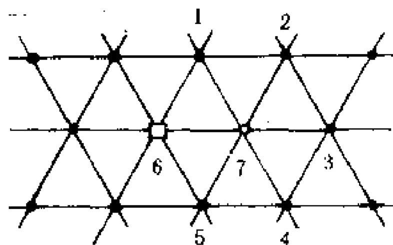


图 3-1-13

1-22)的导出是假设原子每次跃迁和前一次不相关的，所以由示踪结果计算出的自扩散系数($D_自$)稍低于式(3-1-22)中的 D，两者关系为：

$$D_自 = fD \tag{3-1-23}$$

关于 f 值的计算，限于篇幅不再讨论，下面列出几种典型结构中的 f 值：

结　构	f
简单立方晶格	0.655
体心立方晶格	0.727
面心立方晶格	0.787
金　刚　石	0.500

考虑到 $\nu=\nu_0\exp(-\frac{\Delta G}{RT})$；$N_v=\frac{n_v}{N}=\exp(-\frac{\Delta E}{RT})$

式(3-1-23)可写成

$$D_自 = fa^2\nu_0\exp(-\frac{\Delta E}{RT})\exp(-\frac{\Delta G}{RT})$$

$$= D_0\exp(-\frac{Q}{RT}) \tag{3-1-24}$$

式中 Q 为扩散时所需的活化能，其大小是缺陷形成能 ΔE 和迁移能 ΔG 之和。一般地说，各种扩散系数均可写出如下形式：

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

只不过 D_0 和 Q 所包含的内容有所差别。

例 2　铝在铜中的扩散系数 773K 时为 2.6×10^{-13}cm²/s，1273K 时为 1.6×10^{-8}cm²/s。试求在 1023K 时的扩散系数？

解：可利用式(3-1-24)$D=D_0e^{-\frac{Q}{RT}}$

将具体数值代入，并两边取对数，可得：

$$\log2.6\times10^{-13} = \log D_0 - \frac{Q}{2.303\times8.314\times773}$$

$$\log1.6\times10^{-8} = \log D_0 - \frac{Q}{2.303\times8.314\times1273}$$

两式联立，解出：

$$D_0 = 0.39\text{cm}^2/\text{s}；Q = 179912\text{J/mol}$$

再代入原式求 1023K 时的扩散系数：

$$\log D = \log0.39 - \left(\frac{179912}{2.303\times8.314\times1023}\right)$$

$$D = 2.5\times10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$$

例 3　试证明体心立方格子的几何因子 $\alpha=1$。

解：在体心立方格子中 $s=\frac{\sqrt{3}}{2}a$，$z=8$

$$D = \frac{ns^2}{6t} = \frac{1}{6}\cdot8\cdot\nu\cdot(\frac{\sqrt{3}}{2}a)^2$$

$$= \frac{8}{6}\cdot\frac{3}{4}\cdot\nu\cdot a^2 = a\nu^2$$

这就证明 $\alpha=1$。

五、在浓度梯度下的扩散——克肯达尔效应

为了使扩散保持“无序走动”的性质，要求样品是化学均匀的，也就是要求基本上没有浓度梯度或浓度梯度极小，但实际情况往往是有浓度梯度而且很大。例如 MgO 和 NiO 在高温下相互作用时是 Mg^{2+}、Ni^{2+} 两种阳离子同时在固定的氧基质中进行，两种金属接在一起相互扩散等。在这种情况下，用相应扩散方程得到的扩散系数 D 被称做互扩散系数，用 $\tilde{D}$ 表示。显然，$\tilde{D}$ 是组分 1 和组分 2 的扩散系数的某种类型之平均值。在这里组分 1 和组分 2 的扩散系数称为本征扩散系数，与各自的自扩散系数一般是不相同的，下一节将要讨论这二者之间的关系。

在相互扩散过程中组分 1 和组分 2 是以不同速率扩散，所以除了 $\tilde{D}$ 以外还应有体现这种差值的现象存在，这一点在 1947 年被克肯达尔的实验证实。

(1)克肯达尔效应

1947 年克肯达尔将 70%铜、30%锌的黄铜棒两边固定好 Mo 丝，然后再加上 3.048cm(0.1 英尺)厚的纯铜，断面如图 3-1-14 所示。Mo 丝既不溶于黄铜也不溶于铜，可以视作一种参照物。将这一扩散对放入炉内充分退火，每隔一段时间截下一段测量 Mo 丝间的距离 d 值，发现，虽然在黄铜棒中铜的含量在增加，d 的数值是随着退火的时间在减少。Mo 丝相互靠拢的事实说明在退火过程中，Zn 原子往外扩散流要明显地大于铜往里的扩散，反映了二组元扩散系数的差异。这就是克肯达尔效应。

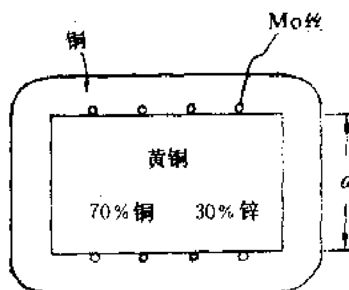


图 3-1-14

(2)达肯的分析

为了搞清 $\tilde{D}$ 和两组元扩散系数 D_1、D_2 之间的关系，达肯于 1948 年首先做了比较细微的分析。在黄铜和铜扩散对中，由于 Zn 原子的扩散速率大于铜的扩散速率，所以 Mo 棒是以某个速度 v_x 移动，移动速率取决于二者扩散速率之差。在这种情况下，通过某一点阵面 Zn 的总原子流是：

$$J_{Zn} = -D_{Zn}\partial C_{Zn}/\partial x + v_x C_{Zn} \tag{3-1-25}$$

式中 J_{Zn} 为锌原子流量，v_x 为钼丝移动的速度。根据物质守恒必有：

$$\partial C_{Zn}/\partial t = -\partial J_{Zn}/\partial x \tag{3-1-26}$$

将式(3-1-25)代入式(3-1-26)得：

$$\partial C_{Zn}/\partial t = -\frac{\partial}{\partial x}\left[D_{Zn}\frac{\partial C_{Zn}}{\partial x} - v_x C_{Zn}\right] \tag{3-1-27}$$

同样有：

$$\partial C_{Cu}/\partial t = -\frac{\partial}{\partial x}\left[D_{Cu}\frac{\partial C_{Cu}}{\partial x} - v_x C_{Cu}\right] \tag{3-1-28}$$

假设合金的摩尔体积与组分无关，则有 $C=C_1+C_2$ 为常数，于是：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C_{Cu}}{\partial t} + \frac{\partial C_{Zn}}{\partial t} = 0$$

将式(3-1-27)和式(3-1-28)相加，并考虑到 $C=C_{Zn}+C_{Cu}$ 可得：

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(D_{Zn}\frac{\partial C_{Zn}}{\partial x} + D_{Cu}\frac{\partial C_{Cu}}{\partial x} - Cv_x\right) = 0$$

等式两边积分：

$$D_{Zn}\frac{\partial C_{Zn}}{\partial x} + D_{Cu}\frac{\partial C_{Cu}}{\partial x} - Cv_x = I$$

在离起始界面很远处：

$$\frac{\partial C_{Zn}}{\partial x}=0;\frac{\partial C_{Ni}}{\partial x}=0$$

因此 $C\cdot v_{\infty}=I$，v_{∞}是放在无穷远处的标记速度，$v_{\infty}=0$，即积分常数 $I=0$。这样就可得到：

$$v_x=\frac{1}{C}\left[D_{Zn}-\frac{\partial C_{Zn}}{\partial x}+D_{Cu}\frac{\partial C_{Cu}}{\partial x}\right] \tag{3-1-29}$$

若只按 Zn 的浓度梯度，则有：

$$v_x=\frac{1}{C}[D_{Zn}-D_{Cu}]\partial C_{Zn}/\partial x \tag{3-1-30}$$

将(3-1-30)代入式(3-1-27)得到：

$$\frac{\partial C_{Zn}}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial x}\left[(N_{Cu}D_{Zn}+N_{Zn}D_{Cu})\frac{\partial C_{Zn}}{\partial x}\right]$$

和菲克第二定律相比较：

$$\frac{\partial C_{Zn}}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial x}\left[\widetilde{D}\frac{\partial C_{Zn}}{\partial x}\right]$$

则有：

$$\widetilde{D}=N_{Cu}D_{Zn}+N_{Zn}D_{Cu}$$

写成通式：

$$\widetilde{D}=N_1D_2+N_2D_1 \tag{3-1-31}$$

第三节　多元系统中扩散的热力学描述

本节将讨论在最普遍情况下扩散的热力学条件。通常认为在某一系统中存在粒子的浓度梯度，则这系统中就产生这些粒子的定向扩散输运。但这是必要条件，而不是充分条件。在实际情况下可能出现这样的局面，即体系中并没有浓度梯度，由于温度梯度的存在，同样可以出现粒子的定向扩散输运。有时虽然存在有浓度梯度，但由于其它种种原因扩散流甚至还可能指向浓度升高的一边，如玻璃分相中出现的扩散。人们终于认识到扩散的根本驱动力是系统中存在化学位梯度。由于在复杂的多元系统中，从微观机制入手过于复杂，因此利用热力学的方法来讨论。

设 μ_1 和 μ_2 分别表示在任意两点 1 和 2 的化学位，且 $\mu_1>\mu_2$。在这种情况下，1mol 物质从点 1 扩散到点 2 时系统的自由能降低是：

$$\Delta G=\mu_1-\mu_2$$

μ 和距离 x 可能是一个复杂的函数关系，利用泰劳公式可以一个简单的 n 次多项式来代替原来性质繁复的函数。于是有

$$\mu(x_1)=\mu(x_0)+\mu'(x_0)(x_1-x_0)+\frac{\mu''(x_0)}{2!}(x_1-x_0)^2+\cdots$$

在一般情况下取前二项精确度已够：

$$\mu(x_1)=\mu(x_0)+\mu'(x_0)(x_1-x_0)$$

同理有：

$$\mu(x_2)=\mu(x_0)+\mu'(x_0)(x_2-x_0)$$

两式相减得到

$$\mu_1-\mu_2=\mu'(x_0)(x_1-x_2)$$

x_0 是在 x_1 和 x_2 附近 x 轴上任取的一点，所以可以把下标去掉。

$$\Delta G=\mu_1-\mu_2=\frac{\partial\mu}{\partial x}(x_1-x_2)$$

式中$\frac{\partial\mu}{\partial x}$是化学位梯度，其量纲是力的单位。因此把$\frac{\partial\mu}{\partial x}$定义为作用于1mol物质的有效扩散力，用$F_{有效}$表示。若用$f_i$表示作用于1个第$i$种原子的有效扩散力，则有：

$$f_i = -\frac{1}{N_0}\frac{\partial\mu_i}{\partial x}$$

负号表示作用力和化学位梯度方向相反，N_0为阿伏加德罗常数，μ_i为第i组分的化学位。

用B_i表示原子有效扩散力$f_i=1$作用下的平均迁移速度，那么当$f_i=-\frac{1}{N}\frac{\mu_i}{\partial x}$时，扩散原子的平均迁移速度$v_i$将等于：

$$v_i = -\frac{B_i}{N}\frac{\partial\mu_i}{\partial x}$$

若第i组分的浓度等于C_i，则扩散通量为：

$$J_i = -C_i\frac{B_i}{N}\frac{\partial\mu_i}{\partial x}$$

又知在恒温、恒压下：

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT\ln a_i = \mu_{i0} + RT\ln\gamma_i C_i$$

代入上式得：

$$J_i = -KB_iT\left(1 + \frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial\ln C_i}\right)$$

与菲克第一定律相比较有：

$$D_i = KBT\left(1 + \frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial\ln C_i}\right)$$

上式括号部分称为扩散系数的热力学因子，对于理想系统，$\gamma_i=1$。热力学因子为1，则有

$$D_i = D_{i自} = B_iKT$$

一般情况：

$$D_i = D_{i自}\left(1 + \frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial\ln C_i}\right) \qquad (3\text{-}1\text{-}32)$$

式(3-1-32)说明在化学位梯度下，组分i的扩散系数D_i并不等于由自扩散实验所获得的自扩散系数$D^T_自$，只有在理想的系统中，二者才相等。从式(3-1-32)还可以看出，当$\left(1+\frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial\ln C_i}\right)>0$时$D_i$为正，是顺扩散，扩散结果溶质趋于均匀；当$\left(1+\frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial\ln C_i}\right)<0$时$D_i$为负，是“逆扩散”，扩散结果使溶质偏聚或形成两相混合物。这进一步说明扩散的真正驱动力是化学位梯度。

对于一个二元系统有：

$$D_1 = D_{1自}\left(1 + \frac{\partial\ln\gamma_1}{\partial\ln C_1}\right) \qquad (3\text{-}1\text{-}33)$$

$$D_2 = D_{2自}\left(1 + \frac{\partial\ln\gamma_2}{\partial\ln C_2}\right) \qquad (3\text{-}1\text{-}34)$$

根据吉布斯-杜海姆公式

$$C_1\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial C_1}\right)_{T,p} + C_2\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial C_2}\right)_{T,p} = 0$$

可得到

$$\frac{\partial\ln\gamma_1}{\partial\ln C_1} = \frac{\partial\ln\gamma_2}{\partial\ln C_2}$$

将式(3-1-33)和(3-1-34)代入式(3-1-31)，并考虑到$C_1/C=N_1$，$d\ln C_1=d\ln N_1$，可得：

$$\tilde{D} = (N_2 D_{1自} + N_1 D_{2自})\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln N_1}\right) \tag{3-1-35}$$

式(3-1-35)就是达肯方程式，表明了互扩散系数和各组分的自扩散系数之间的关系。

第四节　影响扩散的因素

对于定向扩散流的扩散速度，除了扩散的推动力化学位梯度外，决定扩散速度的重要参量是扩散系数。各种扩散系数的一个普遍形式是：

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{3-1-36}$$

这个公式是讨论影响扩散系数因素的基础。从此公式可以看出扩散系数与温度有密切关系，温度升高扩散系数增加。与晶体结构有关，晶体结构不同 f、α、a（它们皆包括在 D_0 中）就不同，D_0 也就出现差异。非常重要的一点是扩散系数与原子迁移时所需克服的势垒（即 Q 值）高低有密切关系。而势垒高低又与扩散介质（晶体、玻璃、陶瓷）的结构、性质及存在的缺陷有关，也与扩散机构和扩散物质的性质有关。究竟是怎样的关系，要具体问题具体分析。例如，在考虑杂质对自扩散系数的影响时，人们曾往 NaCl 中掺入少量 Cd^{2+} 离子进行实验观察，发现加入少量 Cd^{2+} 后 Na^+ 的自扩散系数在一般温度下大大加快。对于这一现象，我们根据已有的知识可以做较深入的分析。首先在 NaCl 中掺入 2 价的 Cd^{2+} 必然要出现相应数量的非本征点缺陷钠空位，用 V_{Na} 表示。这样 Na^+ 进行自扩散时，每次跃迁后在其周围存在空位的机率就增加。也就是公式(3-1-22)中 N_V 增加，所以钠的自扩散系数增加了。随着温度的提高，NaCl 中的本征空位浓度很快地增加。当本征空位浓度超过非本征空位浓度之后，扩散系数和温度的依存关系就发生变化。图 3-1-15 表明了这种变化，转折点处是本征缺陷浓度和非本征缺陷浓度相近的区域。习惯上人们把对应于本征缺陷所进行的扩散称作为本征扩散，对应于非本征缺陷所进行的扩散称为非本征扩散。值得注意的是，离子固体的电导率直接与扩散系数有关。因为离子是载流子，而电的传导相应于外加电压引起的离子定向扩散。对于这类材料测量电导率即可获得扩散系数。

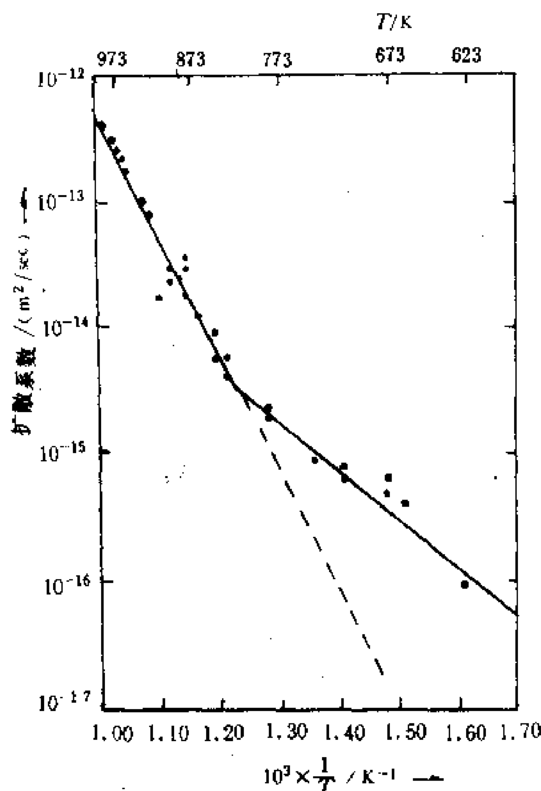


图 3-1-15

总之，掌握了前面几节中的基本知识和基本方法，就有一定能力去研究、分析各种各样具体系统的扩散问题。

参考文献

〔1〕 Paul G. Shewmon. *Diffusion on Solide*. New York, 1963.

〔2〕 梁昆淼．数学物理方法．人民教育出版社，1979.

〔3〕 LAwrence H. Van Vlack. *Elemenic of Materials Science and Engineering*. London 1978.

〔4〕 Б. И. 鲍尔塔克斯．半导体中的扩散．科学出版社，1964.

〔5〕 W. D. 金格瑞．陶瓷学导论．中国建筑工业出版社，1982.

〔6〕 K. M. 罗尔斯．材料科学与材料工程导论．科学出版社，1982

习　题

1. 若已知铝往单晶硅中扩散时 $Q=305432J/mol$，$D_0=1.55cm^2/s$。求在多少温度时其扩散系数为 1×10^{-10} cm^2/s?

2. Co 在 CoO 中和在 FeO 中扩散的激活能异常低(只有 104.6kJ/mol 和 96.23kJ/mol)，请说明原因。(提示：Fe 和 Co 都是多价的)。

3. 在一定温度下，若退火的时间增加 4 倍，那么对于扩散物质的平均渗透深度将增加几倍?

4. 用恒定源的方法往单晶硅中扩散硼，若表面的饱和浓度 $N_0=3\times10^{26}$原子/厘米^3 恒定，在 1473K 时硼扩散系数为 $4\times10^{-13}cm^2/s$。在扩散深度为 8μm 处，硼浓度为 10^{21}原子/厘米^3，求需扩散多少时间。求出此时间后再利用计算机算出与该时间对应的沿 x 的硼原子的浓度分布曲线。

5. 根据 ZnS 烧结的数据测定扩散系数，在 836K 时，测得扩散系数为 $3\times10^{-4}cm^2/s$；在 723K 时为 $1.0\times10^{-4}cm^2/s$。

(1)确定激活能和 D_0；

(2)根据你对结构的了解，从运动的观点和缺陷的产生来推断激活能的含义。

6. 如果有一种给定的氧化物，你应安排何种实验来确定。

(1)在给定的温度范围内，扩散速率究竟是由本征机制还是由非本征机制产生的?

(2)在给定的多晶氧化物试样中，扩散是沿晶界还是通过晶格进行的?

7. 实验测量并计算得 Zn^{2+}和 Cr^{3+}在尖晶石 $ZnCr_2O_4$ 中自扩散系数与温度依赖关系可以由下列方程表示：

$$D_{Zn-ZnCr_2O_4}=60\exp\left(-\frac{357732}{RT}\right)cm^2/s$$

$$D_{Cr-ZnCr_2O_4}=8.5\exp\left(-\frac{338904}{RT}\right)cm^2/s$$

试求在 1403K 时 Zn^{2+}和 Cr^{3+}在 $ZnCr_2O_4$ 中的扩散系数。若将薄铂箔细条涂在两种氧化物 ZnO 和 Cr_2O_3 的分界面上，然后这些压制的样品经受扩散退火。标记细条做得十分狭窄，不妨碍离子从一氧化物到另一种氧化物中的扩散过程。请根据计算所得数据判断，铂条往哪一方向移动?

8. 在掺入少量 Cd^{2+}的 NaCl 晶体中，在高温时，与肖特基缺陷有关的 Na^+空位数大大高于与 Cd^{2+}有关的空位数，所以本征扩散占优势。低温时，情况不同，由于存在 Cd^{2+}离子而造成的空位促使了 Na^+离子的扩散。若某温度下转折点如图 3-1-15 所示，请考虑若减少 Cd^{2+}浓度，转折点温度往低温方向移动还是往高温方向移动?

9. 为使 Mg^{2+}在 MgO 的阳离子扩散直到 MgO 熔点都是非本征扩散，要求 3 价杂质离子有什么样的浓度?(提示肖特基形成焓在 627.6kJ/mol 左右)。

第二章　多相反应过程

第一节　引　言

对陶瓷材料的合成，开始认为主要是通过固态物质间的反应。而早期对固态物质间的反应之认识是由泰曼等人建立的。他们对这类反应下了这样的定义：结晶质的反应颗粒在无任何液相或者气相参与下相互间直接作用进行的反应称为固相反应。泰曼的观点可归纳为以下三点：

(1)固态物质间的反应是直接进行的，气相或液相对过程没有或不起重要作用。

(2)固相反应的开始温度远低于反应物的熔融温度或系统的低共熔温度，而且不同物质的固相反应温度与其熔点 T_m 之间存在着一定关系。例如对于金属为 $0.3 \sim 0.4T_m$，硅酸盐则为 $0.8 \sim 0.9T_m$。

(3)当反应物之一存在有多晶转变时，则转变温度通常也是反应开始变为显著之温度，这一规律称为海德华定律。

随着研究的深入，发现许多固相反应的实际速度比泰曼理论计算的结果为快。金斯特林格[1]等人提出在固相反应中气相和液相将起着很重要的作用。于是这一概念又发展为：由结晶质反应物出发并获得结晶物质的产物，这过程中可以出现气相和液相，并对反应的进程起到重要作用。

近 20 年中材料科学的迅速发展，这一定义仍概括不了全部有关固体材料合成的实际问题。比如化学气相沉积中通常开始参加反应的是两个气相，在耐火材料腐蚀中最终产物不一定有固态。因为当全部腐蚀掉之后，固态也就不存在了。因此为了概括固体材料合成过程中的各种反应，只有引用多相反应这一术语。凡是具有以下二个特点的反应都称为多相反应：

(1)反应在相界面上进行；

(2)反应一般有三个阶段，即物质传输到界面，在相界面上的反应形成产物层及有时反应产物传输离开相界面。

研究多相反应的机理和动力学的重要性是明显的。因为热力学、相平衡只能指出方向和限度。要想加快反应过程或要阻止另一过程的进行就必须研究多相反应是怎样进行的。有哪些基本过程，找出动力学公式，从而进一步了解影响过程速率的各种因素，反转来指导实践。

第二节　多相反应机理

从热力学的观点看，系统自由焓的下降就是促使一个反应自发进行的推动力，多相反应也不例外。为了方便分成三类进行讨论：

(1)反应物通过固相产物层扩散到相界面，然后在相界面上进行化学反应，这一类反应有加成反应、代换反应和金属氧化。

(2)通过一个流体相传输的反应，这一类反应有气相沉积、耐火材料腐蚀及气化。

(3)反应基本上在一个固相内进行，这类反应主要有热分解和在晶体中的沉淀。

不同的情况在研究动力学时是有所不同，这一点随着问题的深入逐渐会有所理解。从研究

过程的机理角度来看，无非两个方面，一个是扩散问题，一个是在相界面上的化学反应问题。扩散问题在第一章中已专门讨论，因此这里首先讨论一下在相界面上的化学反应。

一、相界面上化学反应的六个阶段

Hüttig 对 $ZnO+Fe_2O_3 \longrightarrow ZnO \cdot Fe_2O_3$ 反应进行了研究，将反应混合物 Fe_2O_3+ZnO 加热到不同温度，然后迅速冷却下来综合研究其状态，提出相界面上化学反应可分六个阶段：

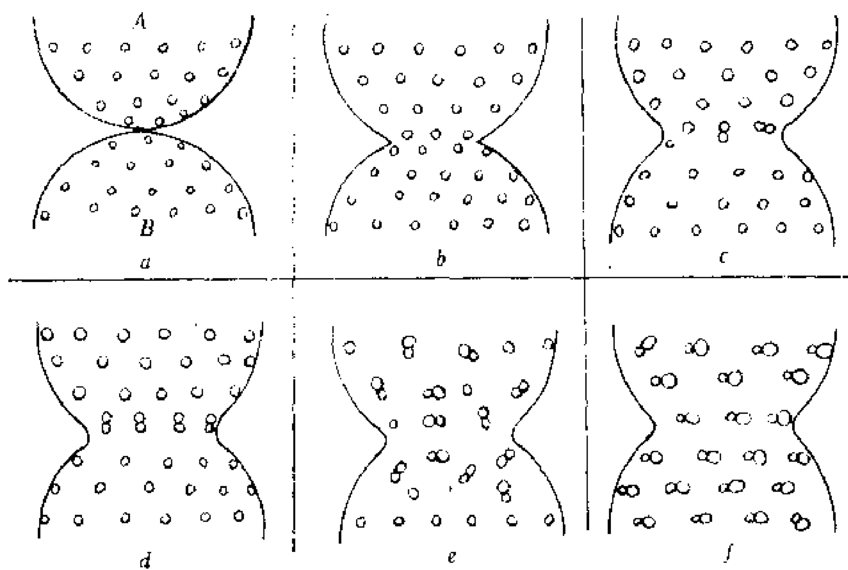


图 3-2-1 固相反应过程示意图

(1)隐蔽期。两种不同粉料 A、B 混在一起，颗粒之间仅仅是点接触(见图 3-2-1(a))，A、B 晶格中的质点是互相分离的。图 3-2-1(b)中表示混合物经过加热，颗粒之间接触更加紧密，由点接触变成面接触。由于一般情况下熔点低的晶体中的离子(或原子)在较低温度下就有较大活性，所以是较低熔点晶体中的离子先往较高熔点的晶体的离子扩散包围或者说隐蔽了熔点高的反应物。这一阶段称为隐蔽期。显然由于不同组成颗粒之间的紧密接触必导致表面自由焓的降低，这从图 3-2-2 中的曲线 1 即混合物对于色剂的吸附本领降低可得到证明。

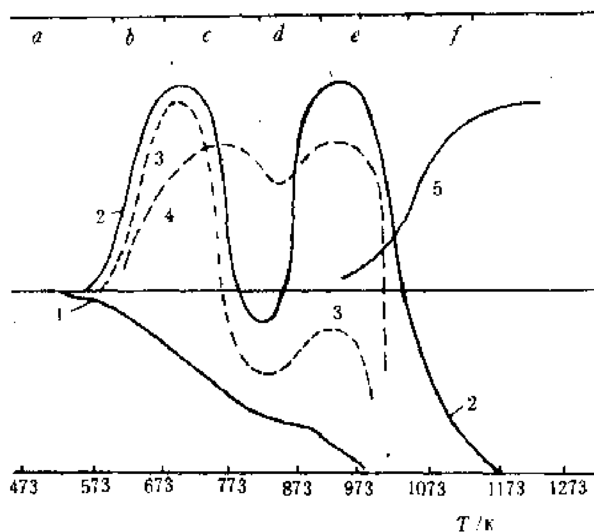


图 3-2-2

曲线 1 物系对于色剂的吸附性

曲线 2 对于 $2CO+O_2 \longrightarrow 2CO_2$ 反应的催化作用

曲线 3 物系的吸湿性

曲线 4 对于 $2N_2O \longrightarrow 2N_2+O_2$ 反应的催化作用

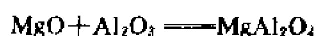
曲线 5 X 射线衍射图上 $ZnO \cdot Fe_2O_3$ 的强度

(2)第一活化期(见图 3-2-1(c))。在温度升得还不太高的情况下，A 和 B 表面上的离子移动相互接触，形成晶格极不正常的化合物 AB。但由于温度不够高，离子没有能力扩散到对方晶格内部。

这一阶段各颗粒相互接触的表面是处于一个混乱、不稳定和疏松的状态，因此在宏观上表现出极大的活性和吸附能力。对 $ZnO+Fe_2O_3$ 系统来说这一阶段是 573～673K，表现为 2、3、4 曲线都上升。（有人对 $MgO+Al_2O_3$ 做类似的实验此阶段为 773K）。

二、相界面上反应和离子扩散的关系

以尖晶石类三元化合物的生成反应为例进行讨论。尖晶石是一类重要的技术晶体，如各种铁氧体材料是电子工业中控制和电路元件，铬铁矿型 $FeCr_2O_4$ 的耐火砖大量地用于钢铁工业，因此尖晶石的生成反应是已被充分研究过的一类多相固体反应。反应式可以下式为代表：



$$MgO+Al_2O_3 = MgAl_2O_4$$

这种反应属于反应物通过固相产物层扩散中的加成反应。Wagner 通过长期研究，提出尖晶石形成是由两种正离子逆向经过两种氧化物界面扩散所决定，氧离子则不参与扩散迁移过程。按此观点则在图 3-2-3 中在界面 S_1 上，由于 Al^{3+} 扩散过来必有如下反应：



$$2Al^{3+}+4MgO = MgAl_2O_4+3Mg^{2+}$$

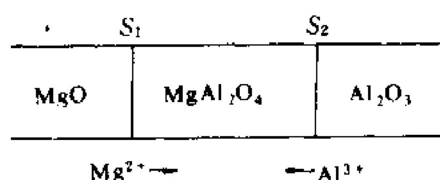
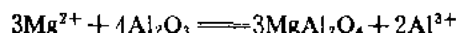


图 3-2-3

在界面 S_2 上由于 Mg^{2+} 扩散通过 S_2 反应如下：



$$3Mg^{2+}+4Al_2O_3 = 3MgAl_2O_4+2Al^{3+}$$

为了保持电中性，从左到右扩散的正电荷数目应等于从右扩散到左的电荷数目。这样每向右扩散三个 Mg^{2+}，必有两个 Al^{3+} 从右向左扩散。这结果必伴随一个空位从 Al_2O_3 晶粒扩散至 MgO 晶粒。显然，反应物的离子的扩散需要穿过相的界面以及穿过产物的物相。反应产物中间层形成之后，反应物离子在其中的扩散便成为这类尖晶石型反应的控制速度的因素。当产物 $MgAl_2O_4$ 的物相层厚度增大时，它对离子扩散的阻力将大于相的界面阻力。最后当相界面的阻力小到可以忽略时，相界面上就达到了局域的热力学平衡，这时实验测得的反应速率遵守抛物线定律。因为决定反应速度的是扩散的离子流，其扩散通量 J 与产物相层的厚度 x 成反比，又与产物层厚度的瞬时增长速度 $\frac{dx}{dt}$ 成正比，所以可以有：

$$J \propto \frac{1}{x} \propto \frac{dx}{dt} \tag{3-2-1}$$

对此式积分便得到抛物线增长定律，我们将在第三节中详细讨论。

三、中间产物和连续反应

在多相反应中，有时反应不是一步完成，而是经由不同的中间产物最后才完成的，这通常称为连续反应。例如 CaO 和 SiO_2 的反应，尽管配料的摩尔比为 1∶1，但反应首先形成 C_2S、C_3S_2 等中间产物，最终才转变为 CS。其反应顺序和量的变化如图 3-2-4 所示。

这一现象的研究在实际生产中是很有意义的。例如在电子陶瓷的生产中希望得到某种主晶相以满足电学性能的要求。但往往同一配方在不同的烧成温度和保温时间得到的化合物及晶相差别很大，电学性能的波动随之也很大。通过多相反应机理研究知道由于中间产物和多晶转变的存在造成上述差别，因此需要的主晶相（或化合物）在什么温度下出现，要保温多长时间，这是确定该种陶瓷烧成制度的重要原始数据。这通常需要用 X 射线物相分析配合差热分析来确定。以独石电容器中铌镁酸铅系统为例。在该系统中，我们希望得到钙钛矿型的 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 主晶相，它属于铁电体。有人将 PbO，Nb_2O_5，MgO 三种氧化物按 3∶1∶1 的配比混匀，然后分别在 873K，973K，1023K 下烧成。再分别进行 X 射线分析，得到如图 3-2-5 的三张衍射图。图中说明在 1023K 的烧成温度下才出现了 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 的化合物。如果还要确

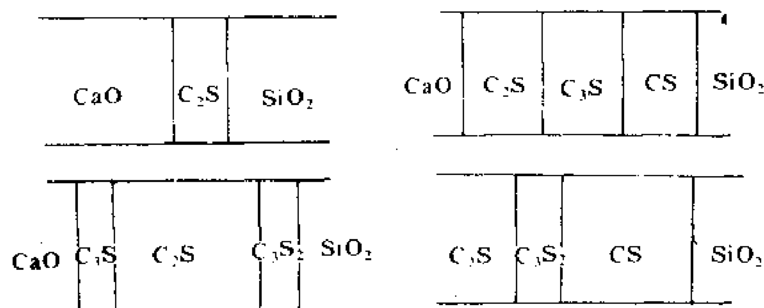


图 3-2-4 $CaO+SiO_2$ 反应中间产物示意图

定保温时间，我们可以在 1023K 的温度下保温不同的时间，再做 X 射线衍射分析，当中间相的特征衍射线完全消失的时间就可以认为是比较理想保温时间。差热分析则可以把化学反应或多晶转变的温度测的更精确些。如从上述配方的差热曲线(见图 3-2-6)中可知形成 $PbO(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 的精确温度是 1063K。

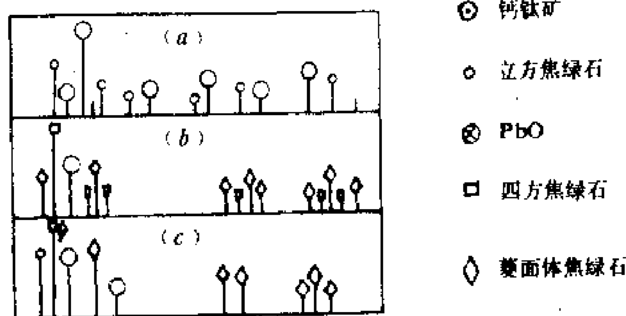


图 3-2-5

(a)3 : 1 : 1(PbO : Nb_2O_5 : MgO)混合物在 1023K 烧成

(b)3 : 1 : 1(PbO : Nb_2O_5 : MgO)混合物在 973K 烧成

(c)3 : 1 : 1(PbO : Nb_2O_5 : MgO)混合物在 873K 烧成

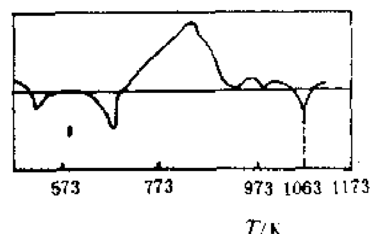


图 3-2-6 3 : 1 : 1 混合物的差热曲线

第三节 多相反应动力学

一、如何抓住主要矛盾，使问题简化

多相反应通常是由若干简单物理和化学过程如化学反应、扩散、结晶、熔融和升华等步骤综合而成。整个过程的速度由其中速度最慢的一环所控制。

现以金属氧化反应 $M+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow MO$ 为例。反应首先在 M—O 界面上进行并形成一层 MO (氧化膜)见图 3-2-7。随后是 O_2 通过 MO 层扩散到 M—MO 界面并继续进行氧化反应。由化学动力学和菲克第一定律，其反应速度 v_P 和扩散速度 v_D 分别为：

$$v_P=\frac{dQ_P}{dt}=KC$$

$$v_D=\frac{dQ_D}{dt}=D\frac{dC}{dx}=D\frac{C_0-C}{\delta}$$

式中：dQ_P，dQ_D 分别为在 dt 时间内消耗于反应和扩散到 M—MO 界面的 O_2 气体量；C_0，C 分别是介质和 M—MO 界面上的 O_2 的浓度。K 是化学反应速度常数；D 是 O_2 通过产物层的扩散系数。

当过程达到平衡时：

$$v_r = v_D \text{ 或 } KC = D \cdot \frac{C_0 - C}{\delta}$$

因此有：

$$C = C_0 \frac{1}{1 + \frac{K\delta}{D}}$$

$$v = KC = \frac{1}{\frac{1}{KC_0} + \frac{\delta}{DC_0}} \qquad (3\text{-}2\text{-}2)$$

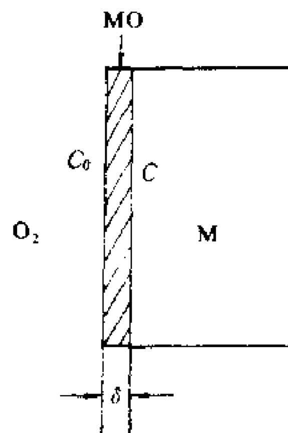


图 3-2-7

从该式可见

（Ⅰ）当扩散速度远大于化学反应速度时，即 $K \ll \frac{D}{\delta}$，则 $v = KC_0 = v_{r最大}$。说明化学反应速度控制此过程，称为化学动力学范围。

（Ⅱ）当扩散速度远小于化学反应速度时，即 $K \gg \frac{D}{\delta}$，则 $C=0$，$v = D\frac{C_0 - C}{\delta} = D\frac{C_0}{\delta} = v_{D最大}$。说明扩散速度控制此过程，称为扩散范围。

（Ⅲ）当扩散速度和化学反应速度接近时，则过程速度由下式决定：

$$v = \frac{1}{\frac{1}{KC_0} + \frac{\delta}{DC_0}} = \frac{1}{\frac{1}{v_{r最大}} + \frac{1}{v_{D最大}}}$$

对于许多物理或化学步骤综合组成的多相反应过程的一般动力学关系应为：

$$v = \frac{1}{\frac{1}{v_{1最大}} + \frac{1}{v_{2最大}} + \frac{1}{v_{3最大}} + \cdots + \frac{1}{v_{n最大}}} \qquad (3\text{-}2\text{-}3)$$

式中 $v_{1最大}, v_{2最大}, \cdots, v_{n最大}$ 分别为相应的扩散、化学反应、结晶、熔融等步骤的最大可能速度。

那么如何确定哪一个环节是最慢？每个环节的动力学关系式是什么？这是以后要继续深入讨论的问题。这两个问题是有联系。因为，一个多相反应，产物量与时间的关系做实验，大致符合某种环节的动力学关系式，就说明这个多相反应中该环节是最慢的。比如，基本符合扩散的动力学关系，那就说明该多相反应是被扩散所控制。从上面分析可知最根本的还是要搞清各个基本环节的动力学关系。

二、几个基本环节的动力学关系式

(1)化学反应的动力学关系式

此过程的特点是反应物通过产物层的扩散速度远大于接触界面上的化学反应速度，过程总的速度由化学反应速度所控制。但是人所共知的是在固相中一般扩散速度都十分缓慢，因而多数情况下，扩散速度往往起控制作用。又为什么会出现扩散的速度远大于接触界面上的化学反应速度的情况呢？这类过程往往出现在以下情况：如利用天然粘土矿作原料烧制莫来石瓷，由于粘土中每一颗粒内本身就含有 SiO_2 和 Al_2O_3，在 A_3S_2 的晶核一出现就出现了反应的相界面。而这种晶核到处都有，数量较多。也就是说各处都同时在进行化学反应。扩散的路程很短，所需时间退居第二位。因此，借用了均相二元系化学反应速度的一般表达式：

$$v = KC_A^m C_B^n \qquad (3\text{-}2\text{-}4)$$

式中 C_A、C_B 分别是反应物 A 和 B 的初始浓度，K 为速度常数。$m+n$ 为反应级数，注意，m、n 并不等于化学反式各项前的系数，它们是通过实验测定出来的。

对于在反应进程中只有一种反应物的浓度是可变的，则上式可简化为

$$v = K_n C^n, \quad n > 0, 但 n \neq 1 \tag{3-2-5}$$

令经过任意时间 t，有 x 部分反应物消耗于反应，而剩下的反应物量为 $C-x$，则上式为

$$v = -\frac{d(C-x)}{dt} = K_n (C-x)^n \tag{3-2-6}$$

负号表示反应物是在逐渐减少。

将等式二边积分，并考虑到初始条件 $t=0, x=0$，得

$$-\int_0^x \frac{d(C-x)}{(C-x)^n} = \int_0^t K_n dt$$

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{(C-x)^{n-1}} - \frac{1}{C^{n-1}}\right) = K_n t \tag{3-2-7}$$

式中 n 是反应级数。因此这公式可以给出除一级以外的任意级数的这类反应动力学积分式。例如对最重要的零级、二级反应分别如下：

零级

$$\frac{1}{0-1}\left(\frac{1}{(C-x)^{0-1}} - \frac{1}{C^{0-1}}\right) = K_0 t$$

$$x = K_0 t \tag{3-2-8}$$

二级是

$$\frac{1}{C-x} - \frac{1}{C} = K_2 t \tag{3-2-9}$$

对于一级反应要另外想办法。

由式

$$v = K_n C^n$$

得

$$\frac{dx}{dt} = K_n (C-x)^n$$

当 $n=1$ 时

$$\frac{dx}{dt} = K_1 (C-x)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{C-x} = \int_0^t K_1 dt$$

$$2.3\lg\frac{C}{C-x} = K_1 t \tag{3-2-10}$$

下面举一实例：

首先利用实验方法确定莫来石的形成是属于一级反应，并通过一级反应的公式求出 K_1。然后利用 K_1 理论上计算一下在已定的料块中粘土转化成莫来石所需要的保温时间。这对于以莫来石为主晶相的陶瓷和耐火材料来说是很有意义的。

〔已知条件〕 某粘土的成分是 $SiO_2$51.2%，$Al_2O_3$33.3%，烧失量是 11.2%，分析的全部氧化物总和=100%，利用测定不溶于 20%氢氟酸的残渣来确定的莫来石化温度之数据是：(煅烧温度是 1453K)

经过 1h 的煅烧，残渣为烧后粘土的 6.1%

经过 2h 的煅烧，残渣为烧后粘土的 12%

经过 3h 的煅烧，残渣为烧后粘土的 16.3%

经过 4h 的煅烧，残渣为烧后粘土的 19.2%

经过 5h 的煅烧，残渣为烧后粘土的 22%

解 莫来石的形成反应是 $3Al_2O_3+2SiO_2 = 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$，到底能形成多少莫来石，则需考虑粘土中 Al_2O_3 与 SiO_2 含量来确定理论上可能形成莫来石的最大量。

设原粘土质量为 100g，烧失后是 100g－11.2g＝88.8g

$$w_{SiO_2}=\frac{51.2}{88.8}=57.5\%$$

$$w_{Al_2O_3}=\frac{33.2}{88.8}=37.5\%$$

莫来石的相对分子质量是 426，氧化铝和二氧化硅的相对分子质量分别是 102 和 60。于是理论上在粘土中所能形成的莫来石是

$$\frac{3\times 102}{426}=\frac{37.5\%}{x\%}$$

$$x=52.2$$

这计算说明在粘土中最多形成 52.2%的莫来石，而在这 52.2%的莫来石中有 37.5%的 Al_2O_3 和 14.7%的 SiO_2。这就是说粘土中用于形成莫来石的原始质量分数是 $Al_2O_3$37.5%，$SiO_2$14.7%。现将一定时间间隔的试验中测定的物质浓度列于下表：

表 3-2-1

时间 (h)	莫来石产量 %	莫来石中所含氧化物/%		氧化物不断减少百分率/%	
		Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2
0	0			37.5	14.7
1	6.1	4.4	1.7	33.1	13
2	12.0	8.6	3.4	28.9	11.3
3	16.3	11.7	4.6	25.8	10.1
4	19.2	13.8	5.4	23.7	9.3
5	22.0	15.8	6.2	21.7	8.5

我们利用尝试法来判断莫来石形成的反应级数，先代入二级反应的公式，由于二种反应物起始浓度不一样，而且不是等分子反应，所以用下面的公式

$$\frac{dx}{dt}=K_2(a-x)(b-x)$$

积分后

$$K_2t=\frac{1}{a-b}\ln\frac{(a-x)}{(b-x)}\cdot\frac{b}{a}$$

$$K_2=\frac{2.3}{t}\cdot\frac{1}{a-b}\lg\frac{(a-x)}{(b-x)}\cdot\frac{b}{a}$$

代入 1h 煅烧后的数据

$$K_{21}=\frac{2.3}{1}\times\frac{1}{37.5-14.7}\lg\frac{(37.5-4.4)14.7}{(14.7-1.7)37.5}4.3\times 10^{-5}$$

代入 2h 煅烧后的数据

$$K_{22}=5.9\times 10^{-5}$$

代入 3h 煅烧后的数据

$$K_{23}=1.8\times 10^{-5}$$

显然不合适，K_2 不能保持常数，所以莫来石形成反应不是二级反应。

再代入一级反应的方程中(即(3-2-10)式)

$$K_{11}=2.3\lg\frac{37.5}{37.5-4.4}=0.122$$

$$K_{12}=0.131$$

$$K_{13}=0.125$$

$$K_{14}=0.115$$

$$K_{15}=0.111$$

若以 SiO_2 的起始浓度为基准也可得到满意的结果

$$K_{11}=2.3\lg\frac{14.7}{14.7-1.7}=0.107;K_{12}=0.131;K_{13}=0.124;K_{14}=0.115;K_{15}=0.110$$

放弃与前面所观察到显然有偏差的 K_{15}，获得平均值 $K_1(1453K)=0.121$。于是可以从形式上认为莫来石形成反应是一级反应。

下面我们利用 $K_1=0.121$ 的数据来求该粘土中氧化铝完全转变为莫来石的保温时间。

$$K=\frac{2.3}{t}\lg\frac{37.5}{37.5-x}$$

式中 x 表示 Al_2O_3 转变程度，若 99.9%与 99.0%的 Al_2O_3 进行了反应，则

$$t_1=\frac{2.3}{0.121}\lg\frac{37.5}{37.5-(37.5\times0.999)}\mathrm{h}=57\mathrm{h}$$

$$t_2=\frac{2.3}{0.121}\lg\frac{37.5}{37.5-(37.5\times0.99)}\mathrm{h}=38\mathrm{h}$$

计算结果表明保温时间在 38h 已经足够了。从 38h 到 57h，莫来石量只增加 0.009，在经济上是不合算的，所以说并不是保温时间愈长愈好，超过 57h 再保温就更没有意义了。

(2)通过固相产物层的扩散型动力学方程

由于在固相中扩散速度一般都十分缓慢，所以通过固相产物层扩散进行的多相反应在多数情况下，扩散速度是起控制作用。但是就扩散来说情况也是多种多样的，下面介绍三种主要类型。

①抛物线速度方程

此方程是基于"平板模型"导出的。典型的实际例子是金属氧化过程中氧气的分子通过氧化膜扩散到金属表面继续反应，以使产物层(氧化膜)的厚度不断加厚。抛物线速度方程说明反应物层厚度与时间的平方根成比例，这是一个重要的基本方程，下面我们进行推导。

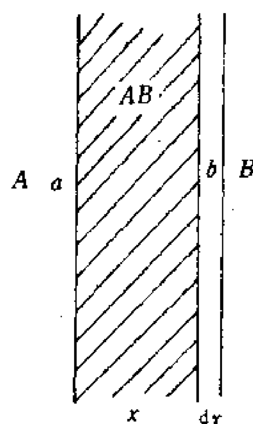


图 3-2-8　平板模型

按照图 3-2-8 中的平板模型，A 与 B 相互接触和扩散形成了厚度为 x 的产物层 AB，随后 A 质点通过产物层扩散到 AB/B 界面继续反应。当经过 dt 时间，通过 AB 层迁移的 A 物质量为 dm，则按菲克定律有

$$\frac{dm}{dt}=-DS\frac{dC}{dx}$$

式中 S 为接触面积，$\frac{dC}{dx}$表示在 x 方向的浓度梯度。由模型可见，A 物质在产物层两边 a、b 两点处的浓度分别为 100%和 0%。那么在整个产物层厚度上，浓度梯度

为$\frac{100\%-0\%}{x}=\frac{1}{x}$，所以有：

$$\frac{dm}{dt}=-DS\frac{1}{x}$$

考虑到 A 物质减少了 dm，相应的产物层增加了 dx 的厚度。显然 dm 正比于 $S \cdot dx$ 且符号相反，所以有：

$$\frac{-kS \cdot dx}{dt}=-DS\frac{1}{x}$$

式中 k 为 dm 与 Sdx 之间的比例系数。令 $K=\frac{1}{k}$，有：

$$\frac{dx}{dt}=\frac{KD}{x}$$

积分之：

$$\int_0^x x dx=\int_0^t KD dt, x^2=2KDt$$

令 $2KD=K_p$，则

$$x^2=K_p t \text{ 或 } x=(K_p t)^{1/2} \qquad (3\text{-}2\text{-}11)$$

②杨德速度方程

在硅酸盐材料的生产中通常都是采用粉状物料实现固相间的化学反应，这时反应进程中接触界面的面积在不断变化（见图 3-2-9）。这种情况下平板模型就有了局限性，因为该模型未考虑到接触界面积变化的因素。杨德在抛物线速度方程的基础上采用"球体模型"导出杨德速度方程。

从图 3-2-9 看，阴影部分表示已反应的产物层，空白部分是高熔点颗粒的未反应部分。从杨德的模型看，杨德是考虑了气、液相的作用，否则产物层不可能覆盖全部高熔点颗粒。按此模型有：

反应物颗粒的初始体积是 $V_1=\frac{4}{3}\pi R^3$

经过一段时间 t 后反应部分的体积是：

$$V_2=\frac{4}{3}\pi(R-x)^3$$

产物层的体积的是：

$$V=\frac{4}{3}\pi[R^3-(R-x^3)]$$

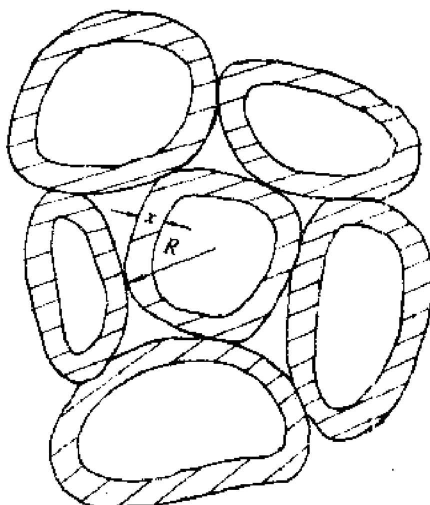


图 3-2-9 杨德模型

令转化率为 G，则

$$G=\frac{V}{V_1}=\frac{R^3-(R-x)^3}{R^3}=1-(1-\frac{x}{R})^3$$

$$x=R[1-(1-G)^{\frac{1}{3}}]$$

由于基本思想仍然是产物层阻碍了反应的进程，这是和前面平板模型一致的，所以仍代入抛物线方程

$$x^2=K_p t$$

$$R^2[1-(1-G)^{\frac{1}{3}}]^2=K_p t$$

$$[1-(1-G)^{\frac{1}{3}}]^2=\frac{K_p}{R^2}t=\frac{2KD}{R^2}t \tag{3-2-12}$$

两边微分得：

$$d[1-(1-G)^{\frac{1}{3}}]^2=\frac{K_p}{R^2}dt$$

$$2[1-(1-G)^{\frac{1}{3}}]d[1-(1-G)^{\frac{1}{3}}]=\frac{K_p}{R^2}dt$$

$$2[1-(1-G)^{\frac{1}{3}}][\frac{1}{3}(1-G)^{-\frac{2}{3}}]dG=\frac{K_p}{R^2}dt$$

$$\frac{dG}{dt}=\frac{3}{2}\frac{K_p}{R^2}\cdot\frac{(1-G)^{\frac{2}{3}}}{1-(1-G)^{\frac{1}{3}}}$$

∵

$$K_p=2DK$$

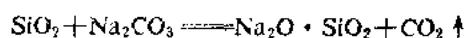
∴

$$\frac{dG}{dt}=\frac{3KD}{R^2}\frac{(1-G)^{\frac{2}{3}}}{1-(1-G)^{\frac{1}{3}}}$$

令 $K_J=\frac{3KD}{R^2}$，则有：

$$\frac{dG}{dt}=K_J\frac{(1-G)^{\frac{2}{3}}}{1-(1-G)^{\frac{1}{3}}} \tag{3-2-13}$$

实验证实了公式(3-2-12)是基本正确的。将 SiO_2 和 Na_2CO_3 粉末以分子比 2∶1 混匀，例一定量在坩埚中放入炉内。炉内保持 1023K 的温度，坩埚则用悬丝挂在分析天平的称量端。反应一开始就有 CO_2 放出，样品质量就减少。反应式表示如下：



$$SiO_2+Na_2CO_3 = Na_2O\cdot SiO_2+CO_2\uparrow$$

测得之数据列出

t/min	开始	8	20	25	33	38	45	49	55
试样质量/g	0.5978	0.5744	0.5644	0.5612	0.5556	0.5532	0.5500	0.5474	0.5438
生成 CO_2 量/g	0	0.0234	0.0334	0.0366	0.0422	0.0466	0.0478	0.0504	0.0540
y		0.2010	0.2869	0.3145	0.3625	0.3835	0.4104	0.4325	0.4640
$\left(1-\sqrt[3]{\frac{100-y}{100}}\right)^2$		0.005198	0.01137	0.01399	0.01944	0.02216	0.02608	0.02961	0.03523

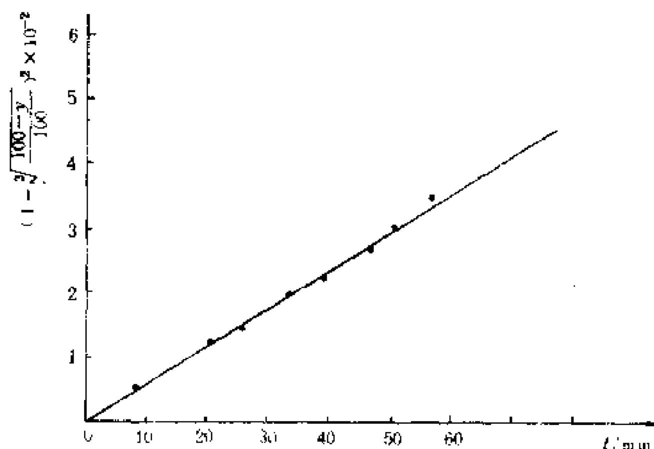


图 3-2-10

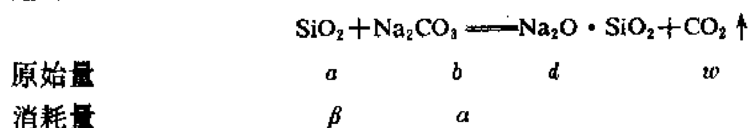
表格中 y 表示反应产物的百分含量，它应该如何求有许多争议，需要讨论一下。按杨德模型有：

$$\frac{y}{100}=\frac{\frac{4}{3}\pi R^3-\frac{4}{3}\pi(R-x)^3}{\frac{4}{3}\pi R^3}=\frac{V}{V_1}=G$$

代入公式(3-2-12)就可得到：

$$\left(1-\sqrt[3]{\frac{100-y}{100}}\right)^2=\frac{2KD}{R^2}t$$

用$\left(1-\sqrt[3]{\frac{100-y}{100}}\right)^2$对$t$作图，应该得到一条直线，而这条直线的斜率应是$\frac{2KD}{R^2}$。问题似乎很简单明了，没什么可争议的，但仔细一推敲却大有文章。假设原反应物的量SiO_2用a表示，Na_2CO_3用b表示，生成的产物量$Na_2O\cdot SiO_2$用d表示，生成的CO_2量用w表示，经过t时间消耗掉的SiO_2量用β表示，消耗掉的Na_2CO_3量用α表示。即：



$$SiO_2+Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2O\cdot SiO_2+CO_2\uparrow$$

	SiO_2	Na_2CO_3	$Na_2O\cdot SiO_2$	CO_2
原始量	a	b	d	w
消耗量	β	α		

那么目前所知有四种方法计算$y\%$

(Ⅰ)$y\%=\frac{d}{a+d}$；　　(Ⅱ)$y\%=\frac{d+w}{a+d+w}$；

(Ⅲ)$y\%=\frac{d}{(a-\beta)+d}$；　　(Ⅳ)$y\%=\frac{\alpha}{b}$

显然第(Ⅲ)种算法是最符合杨德模型，但我们在实验中采用了第(Ⅳ)种算法，其原因有三点。

首先是比重问题。因为

$$y\%=\frac{\frac{4}{3}\pi R^3-\frac{4}{3}\pi(R-x)^3}{\frac{4}{3}\pi R^3}=\frac{d}{(a-\beta)+d}$$

当产物和反应物的比重相差悬殊时显然误差很大。

其次是中间相问题。由于在反应的进程中常常可能出现中间相，所以$SiO_2+Na_2CO_3$不一定在某一温度下全部生成$Na_2O\cdot SiO_2$，特别是做实验时没有把反应进行到底的情况下更是如此。这就使得所消耗的SiO_2量不能按上面的化学反应式计算。

第三是半径问题。实际上由于产物层的增加颗粒半径一定要增加的不会总保持在R的大小。

由于上述三点理由，用第(Ⅲ)种作法并不理想。用第(Ⅳ)种计算方法的好处是，放出的CO_2是一客观事实，而且只有从Na_2CO_3中放出。因此已知放出的CO_2量再用化学反应式计算就可以算出消耗了多少Na_2CO_3量。当然这种计算方法也不十全十美，至少和杨德原来的模型不符合。

对$BaCO_3$、$CaCO_3$等碳酸盐和SiO_2、MoO_3等氧化物间的一系列反应进行，实验研究，发现在反应初期都基本符合杨德方程(3-2-12)式，而后偏差就愈来愈大。为什么会这样呢？原因是杨德方程虽然采用了球体模型，在计算产物层厚度时考虑了接触界面的变化，即利用反应前后球体之体积差算出产物层厚度x。但在将x值代入抛物线方程时实质上又保留了扩散面积恒定的假设，这是导致其局限性的主要原因。在反应初期，即$\frac{x}{R}$比值很小的情况下，扩散面积变化也很小，可以接近杨德速度方程的计算结果。但当$\frac{x}{R}$比值较大时，扩散面积缩小的较多，计算结果与

实验数据当然偏差愈来愈大。金斯特林格采用了杨德的模型，但放弃了扩散面积恒定的假设，推导出具有更大普遍性的动力学方程。

③金斯特林格速度方程

（Ⅰ）以扩散控制的固体粉末混合物之间的反应用一个球坐标形式的菲克第二定律来表示，表明其是一个不稳定的扩散过程。

如图 3-2-11 所示设反应物 A 是扩散相，而 B 的颗粒是平均半径为 R 的球体。反应沿整个球面同时进行。A 和 B 形成产物层 AB，产物层厚度 x 随反应进行不断增加。若 A 扩散到 A—AB 界面的阻力很小（或者大大地小于 A 通过 AB 层的扩散阻力），则在 A—AB 界面上 A 的浓度可视为不变即等于 C_0，A 在 B—AB 界面上的浓度可视为零。

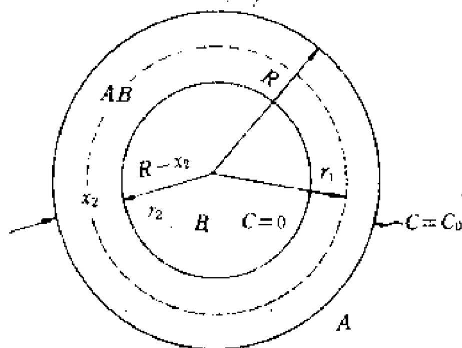


图 3-2-11　金斯特林格模型

由于粒子是球形，产物层两侧界面上 A 的浓度又不变，因此，随产物层增厚，A 在层内的浓度分布是半径 r 和时间 t 的函数。也就是说实际情况是，在同一时间，不同半径上 A 的浓度是不一样的，另外在同一半径上，不同的时间 A 的浓度也在变化。显然这是一个不稳定的扩散过程。在第三章已知对于这样的扩散过程是用菲克第二定律来描述的，即：

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right)$$

由于现在处理的是球体颗粒模型，所以先要将该方程从直角坐标换成球坐标。

直角坐标与球面坐标的换算关系如下（见图 3-2-12）：

$$\begin{cases} x=r\cdot\sin\theta\cdot\cos\varphi \\ y=r\cdot\sin\theta\cdot\sin\varphi \\ z=r\cdot\cos\theta \end{cases}$$

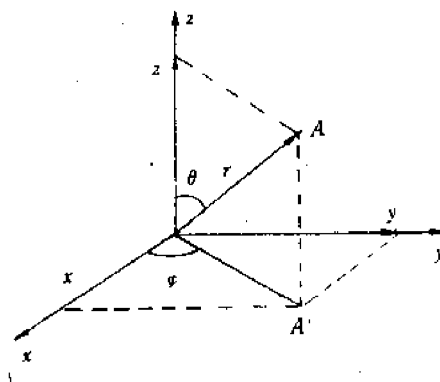


图 3-2-12

一阶偏微分为：

$$\frac{\partial C}{\partial x}=\frac{\partial C}{\partial r}\cdot\frac{\partial r}{\partial x}+\frac{\partial C}{\partial \theta}\cdot\frac{\partial \theta}{\partial x}+\frac{\partial C}{\partial \varphi}\cdot\frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

由于是球面对称，后二项为零。

二阶偏微分为：

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}=\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)=\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial C}{\partial r}\cdot\frac{\partial r}{\partial x}\right)$$

$$=\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)^2\frac{\partial^2 C}{\partial r^2}+\frac{\partial^2 r}{\partial x^2}\frac{\partial C}{\partial r}$$

又有：

$$\frac{\partial r}{\partial x}=\frac{\partial\sqrt{x^2+y^2+z^2}}{\partial x}=\frac{x}{r}$$

$$\frac{\partial^2 r}{\partial x^2}=\frac{r^2-x^2}{r^3}$$

于是有：

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}=\frac{x^2}{r^2}\frac{\partial^2 C}{\partial r^2}+\frac{r^2-x^2}{r^3}\frac{\partial C}{\partial r}$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}=\frac{y^2}{r^2}\cdot\frac{\partial^2 C}{\partial r^2}+\frac{r^2-y^2}{r^3}\frac{\partial C}{\partial r}$$

$$+\qquad \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}=\frac{z^2}{r^2}\cdot\frac{\partial^2 C}{\partial r^2}+\frac{r^2-z^2}{r^3}\cdot\frac{\partial C}{\partial r}$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}=\frac{\partial^2 C}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial C}{\partial r}$$

最后得到：

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial C}{\partial r}\right) \tag{3-2-14}$$

（Ⅰ）列出起始条件初边界条件，导出球状质点中 AB 层加厚的速度与浓度梯度的关系式，根据图 3-2-11 的模型，起始条件和边界条件如下：

起始条件　$t=0$

$x=0$

$r=R$

$C_r=C_0$（在质点外表面上，浓度都是常数）

边界条件：　$t>0$

$r=R-x$

$C_r=0$（在 $AB-B$ 界面上）

任选一 r 值，通过 $4\pi r^2$ 的球面扩散过去的 A 物质量应当等于就增加的产物层中的 A 物质量。通过 $4\pi r^2$ 的球面扩散通过的 A 物质量为：

$$D\cdot\left(\frac{dC}{dr}\right)_{r=R-x}4\pi r^2 dt$$

$\left(\frac{dC}{dr}\right)_{r=R-x}$ 表示在选定的 r 附近的浓度梯度。

在同一时间间隔内新增加的产物层中的 A 物质量为：

$$4\pi r^2\cdot dx\cdot\rho\cdot\frac{n\cdot\mu_1}{\mu}$$

式中：$4\pi r^2\cdot dx$——新增加的产物层球壳体积；

ρ——产物层的密度；

μ——产物层 AB 的相对分子质量；

μ_1——A 物质的相对分子质量；

n——和一个 B 化合所需的 A 的分子数。

为了比较方便化成物质的量，则有

$$4\pi r^2\cdot dx\cdot\rho\cdot\frac{n\cdot\mu_1}{\mu}\div\mu_1=4\pi r^2 dx\frac{\rho n}{\mu}$$

$$=4\pi r^2\varepsilon dx\left(\text{其中 }\varepsilon=\frac{\rho n}{\mu}\right)$$

既然二者相等，故有

$$D\left(\frac{dC}{dr}\right)_{r=R-x}4\pi r^2 dt=4\pi r^2\varepsilon dx$$

$$\frac{dx}{dt}=\frac{D}{\varepsilon}\left(\frac{dC}{dr}\right)_{r=R-x} \tag{3-2-15}$$

此式表示了 AB 层加厚速度与浓度梯度的关系式。

（Ⅱ）导出转化率 G 与时间 t 的速度方程

金斯特林格并没有直接解方程(3-2-14)，而是简化成一个稳定的扩散问题来处理。他认为：假如在同一半径 r 处，经过产物层 AB 任一横截面，单位时间扩散的物质 A 是相同的，可以认为过程是稳定的。不遵守这个条件，过程是不稳定的。为了使问题简化近似地看成是符合稳定的条件。

在稳定扩散的条件下单位时间将有同样数量的 A 扩散通过任一指定的 r 的球面，此值我们用 $M(x)$ 表示。显然在不同的产物层厚度上(或不同的 r 值)$M(x)$ 不同。对于同一 r 值有：

$$D\frac{\partial C}{\partial r}\cdot 4\pi r^2=M(x)=\text{常数}$$

也就是

$$\frac{\partial C}{\partial r}=\frac{M(x)}{4\pi r^2 D} \tag{3-2-16}$$

积分之

$$\int_0^{C_0}dC=\int_{R-x}^{R}\frac{M(x)}{4\pi D}\frac{dr}{r^2}$$

$$C_0=-\frac{M(x)}{4\pi D}\left(\frac{1}{R}-\frac{1}{R-x}\right)$$

$$=\frac{M(x)}{4\pi D}\cdot\frac{x}{R(R-x)}$$

因此有

$$M(x)=\frac{C_0 R(R-x)4\pi D}{x} \tag{3-2-17}$$

将(3-2-17)代入(3-2-16)有

$$\frac{\partial C}{\partial r}=\frac{C_0 R(R-x)}{xr^2} \tag{3-2-18}$$

将(3-2-18)代入(3-2-15)式有

$$\frac{dx}{dt}=\frac{DC_0}{\varepsilon}\frac{R}{x(R-x)}$$

令 $K_0=\frac{D}{\varepsilon}C_0$，有

$$\frac{dx}{dt}=K_0\frac{R}{x(R-x)} \tag{3-2-19}$$

再将(3-2-19)式积分得到

$$\int_0^x\frac{x(R-x)}{R}dx=\int_0^t K_0 dt$$

$$x^2\left(1-\frac{2}{3}\frac{x}{R}\right)=2K_0 t \tag{3-2-20}$$

令

$$G=\frac{\frac{4}{3}\pi R^3-\frac{4}{3}\pi(R-x)^3}{\frac{4}{3}\pi R^3}=1-\left(\frac{R-x}{R}\right)^3$$

$$G=1-\left(\frac{R-x}{R}\right)^3$$

则

$$x=R(1-\sqrt[3]{1-G}) \tag{3-2-21}$$

将(3-2-21)代入(3-2-20)得到

$$1-\frac{2}{3}G-(1-G)^{2/3}=\frac{2K_0}{R^2}t \tag{3-2-22}$$

这个动力学公式在前苏联学者托罗波夫等人从事研究硅酸二钙在 1623K 的生成动力学中得到了验证。在产物层较厚的情况下仍保持直线。

④杨德方程和金斯特林格公式之比较

将 $x=R(1-\sqrt[3]{1-G})$ 代入 $\frac{dx}{dt}=K_0\frac{R}{x(R-x)}$ 得到

$$\frac{dR[1-(1-G)^{1/3}]}{dt}=K_0\frac{R}{R[1-(1-G)^{1/3}][R-R+R(1-G)^{1/3}]}$$

$$\frac{dG}{dt}=\frac{3K_0}{R^2}\frac{(1-G)^{1/3}}{1-(1-G)^{1/3}}$$

令 $\frac{3K_0}{R^2}=K_r$，则有

$$\frac{dG}{dt}=K_r\frac{(1-G)^{1/3}}{1-(1-G)^{1/3}} \tag{3-2-23}$$

从公式(3-2-20)可知当 $\frac{x}{R}$ 很小时

$$x^2(1-\frac{2}{3}\frac{x}{R})=2K_0t \quad 可变成\ x^2=2K_0t$$

这就是抛物线方程，和(3-2-11)式比较可得

$$2K_0=K_p$$

所以在 $\frac{x}{R}$ 很小时有

$$K_r=\frac{3K_p}{2R^2}$$

从公式(3-2-13)已知

$$\frac{dG}{dt}=K_J\frac{(1-G)^{2/3}}{1-(1-G)^{1/3}}$$

式中
$$K_J=\frac{3KD}{R^2}=\frac{3K_p}{2R^2}$$

因此在 $\frac{x}{R}$ 很小时，也就是产物层很薄时有

$$K_r=K_J$$

令
$$r=\frac{(\frac{dG}{dt})_r}{(\frac{dG}{dt})_J}=\frac{K_r}{K_J}(1-G)^{-1/3}$$

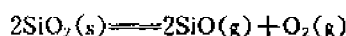
用 r 对 G 作图得到图 3-2-13，该图说明当 G 很小时，$K_r=K_J$，$(1-G)^{-1/3}=1$，两方程基本一致；当 G 增大时偏差愈来愈大。

(3)通过流体相传输的反应和动力学表达式

这一类多相反应包括气化、气相沉积和耐火材料腐蚀等，我们着重讨论前二种情况。

①气化(气-固反应)

这里所讨论的气化过程和升华(直接由固态变为气态)还不太一样。这里所讨论的气化问题是包含有分解反应，只不过分解之后都变成气相。例如：



$$2SiO_2(s) \rightleftharpoons 2SiO(g)+O_2(g)$$

该反应在 1593K 时，平衡常数是

$$K=\frac{p_{SiO}^2\cdot p_{O_2}}{a_{SiO_2}^2}=10^{-25}$$

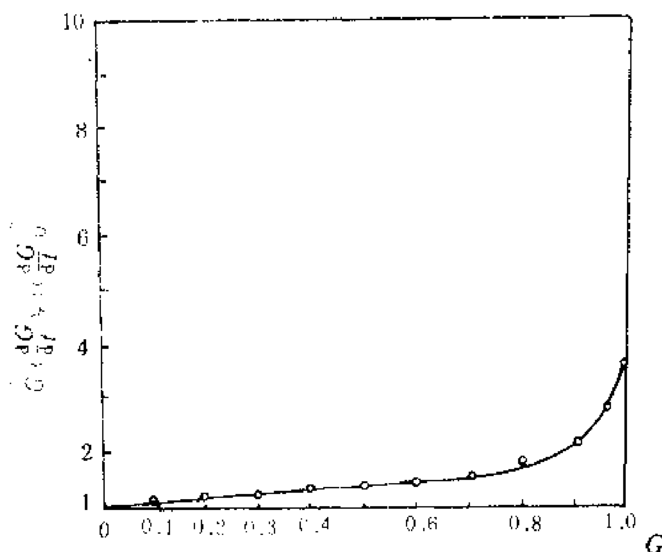


图 3-2-13　金斯特林格方程与杨德方程比较

假设 SiO_2 的活度是 1(对于固体均可做此种假设),则

$$K = p_{SiO}^2 \cdot p_{O_2} = 10^{-25}$$

显然大气中氧的分压控制了 SiO(g)的分压,也就是说 SiO_2 在高温下气化的程度取决于氧分压。

例如在还原气氛的条件下氧的分压很小,$p_{O_2} = 1.013 \times 10^{-16}$kPa(即 10^{-18}大气压),SiO 的压力可按下式求出:

$$p_{SiO}^2 = \frac{10^{-25}}{10^{-18}} = 10^{-7} = 10 \times 10^{-8}$$

$$p_{SiO} = 3.3 \times 10^{-4}\ \text{大气压} = 3.34 \times 10^{-2}\text{kPa}$$

可以看出这类反应的速率取决于热力学的推动力、表面反应的动力学、反应表面的条件以及周围的气氛。在平衡的情况下 Knudsen 曾推出一公式(推导请参阅 Ann. Phys 47, 697 1915)

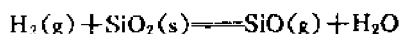
$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{Ap_i a_i}{\sqrt{2\pi M_i RT}} \tag{3-2-24}$$

式中$\frac{dn_i}{dt}$表示 i 组分在每单位时间内失去的物质的量;A 是样品面积,a_i 是气化系数($a_i \leqslant 1$),M_i 是 i 的相对分子质量,p_i 是样品上 i 组分的分压。

Knudsen 具体用该公式算了上述反应在 1593K 时 SiO_2 的损失量是:

$$5 \times 10^{-5}\text{mol/cm}^2 \cdot \text{s}$$

1967 年 M. S. Crowley[4]对不同含量的 SiO_2 耐火制品在氢气氛中(100%)做了实验,他将这些耐火制品放入 100%氢气氛的炉子内在 1698K 下保温 50 小时,测量各种含量的耐火制品的损失量列于图 3-2-14 中。该图表明 SiO_2 含量愈高损失量愈多。这种情况的分解反应是按下式进行的:



$$H_2(g) + SiO_2(s) = SiO(g) + H_2O$$

从这个式子我们认识到只要在炉内气氛中加入少量水蒸气就可以大大减少 SiO_2 的气化,实际上就是增加了硅质制品的使用寿命,其效果从图 3-2-15 可以一目了然。

②化学气相沉积(又称化学蒸气沉积)

在电子技术方面，薄膜近年来之所以深受重视，其原因主要有两个：

（Ⅰ）由于薄膜很薄，使得结构紧凑。例如一个厚 40nm，宽 24.5μm 的薄膜电阻，其单位长度的电阻为同样材料制成的直径 24.5μm 的电阻丝的 500 倍。

（Ⅱ）把许多互连的元器件制造在每一个基片上，以构成“薄膜集成电路”，从而实现电路集成化。电路集成化有许多优点，即成本低，再现性好和性能高，特别是可靠性高。

薄膜制造工艺目前大约为三大类，真空蒸发镀膜、溅射镀膜和化学镀膜。在化学镀膜中，化学蒸气镀膜是一种重要的方法，这里作为一个多相反应的实例讨论一下。

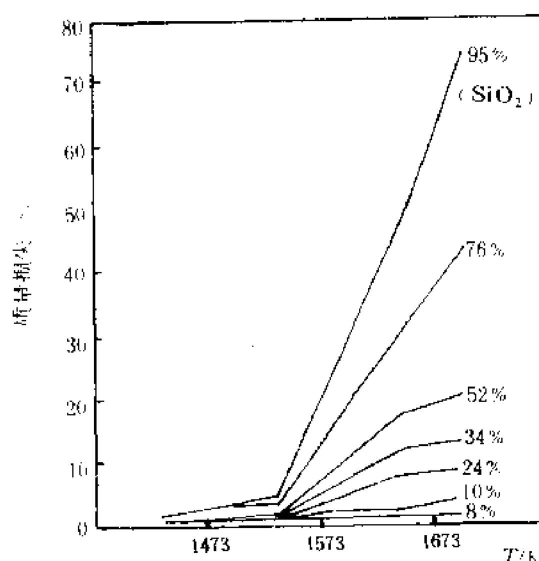


图 3-2-14

化学蒸气沉积技术的重要应用是在单晶

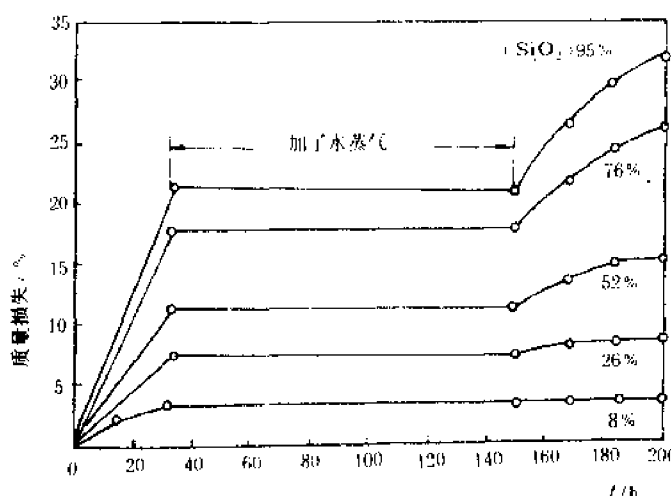
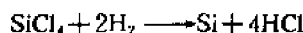


图 3-2-15

在 1643K，$H_2$75%和 $N_2$25%的气氛内试验，在 32h 加水蒸气，直到 150h。

取自 M. S. Crowley. Bull. Am. Ceram. Soc 46. 679(1967)

基片上外延生长单晶锗及单晶硅。根据所用的掺杂材料，这种薄膜可以制成 p 型导电层或 n 型导电层，用这种方法形成的 p-n 结可以和通常方法形成的类似结构相似。现以通过氢气还原产生硅薄膜为例说明此种技术的原理。化学反应式是



$$SiCl_4 + 2H_2 \longrightarrow Si + 4HCl$$

沉积设备示意图见图 3-2-16。进入的氢气通过 $SiCl_4$ 液面，于是 $SiCl_4$ 的蒸气就混入氢气中。这种混合气经过竖式反应室，而在反应室中，基片的温度适合于上述反应向右进行。于是在热的基片表面产生还原反应，反应生成的 Si 沉积在基片上，逐渐形成一个沉积层，副产物 HCl 随后要排除。

一般来说反应气体的化学位（粗略地说是浓度）控制住了就是控制了沉积的速率。沉积的速率和沉积的温度决定了反应动力学和在反应表面上还原分解的产物能够“结晶”的速率，倘

若在反应室中的气体 Si 的过饱和度很大，均相气成核就发生，也就是说多相表面是不需要的。实际上过饱和度是较小的，Si 只能沿着基片表面结晶沉积。沉积的完整性、多孔性、优先的颗粒取向等等取决于特定的材料和沉积速率。通常是较慢的沉积和较高的温度造成更完美的沉积层。

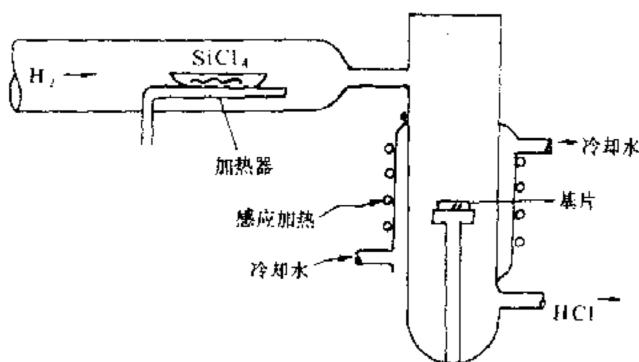


图 3-2-16 硅的化学蒸气沉积

下面我们选择一个简单的系统（见图 3-2-17），在这系统中速率是由气相扩散阶段所决定。也就是说，气相扩散，通过界面层的扩散，分子和界面的结合，结晶等等过程中以气相扩散为最慢。这是可以做到的，只要整个系统中压力很低（$10.13\text{Pa}<p_{总}<10132\text{Pa}$），而且扩散所需的浓度梯度很小，气相扩散就变得很慢，这样使得沉积可从容不迫地进行，质量提高。为了讨论方便，把这个系统看成是闭合的。两室温度不一样，左边的温度稍高，右边的温度稍低，互相之间由一个截面积为 A 的管子连通。假定化学反应在每个室中达到热力学平衡，反应式为：

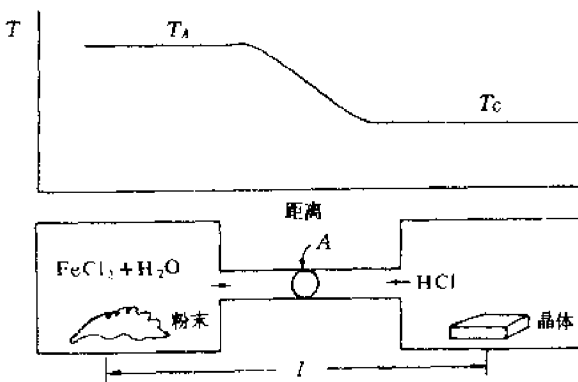
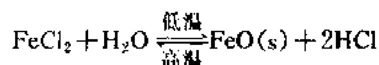


图 3-2-17 FeO 的化学蒸气传输示意图



$$FeCl_2+H_2O \underset{高温}{\overset{低温}{\rightleftharpoons}} FeO(s)+2HCl$$

由于二室温度不同，所以平衡常数不同，显然在高温室中 $FeCl_2$ 在整个混合气体中的浓度要稍高一些，而低温室中 $FeCl_2$ 的浓度要稍低一些。这样就出现了浓度梯度，扩散流将从热的室到冷室。所以 $FeCl_2$(g)的扩散速率可被写成菲克定律的形式：

$$\frac{dn}{dt}=-AD\frac{dC}{dx}=-AD\frac{\Delta C}{l}$$

$$=-AD\frac{(C_h-C_c)}{l}$$

式中：n——被传输的物质的量；D——扩散分数；C_h——高温室中 $FeCl_2$(g)的浓度；C_c——低温室中 $FeCl_2$(g)的浓度。

由于气体稀薄，可看成理想气体，所以有

$$C_h=\frac{n_h}{V}=\frac{p_h}{RT_h}$$

浓度差为

$$C_h-C_c\approx\frac{p_h-p_c}{RT_{av}}$$

式中：T_{av}——平均温度。

于是有

$$\frac{dn}{dt}=-\frac{AD}{lRT_{av}}(p_h-p_c)$$

根据化学平衡的知识

$$\Delta G^\circ_{\mathrm{h}} = -RT_{\mathrm{h}}\ln\frac{p_{FeCl_2}\cdot p_{H_2O}}{p^2_{HCl}a_{FeO}}p^{\circ-\sum\gamma_i}$$

$$\Delta G^\circ_{\mathrm{c}} = -RT_{\mathrm{c}}\ln\frac{p^2_{HCl_2}a_{FeO}}{p_{FeCl_2}\cdot p_{H_2O}}p^{\circ-\sum\gamma_i}$$

式中：p°——101.3kPa(即 1atm)；$\sum\gamma_i$——反应式前后气体物质计量系数的代数和。

若在整个闭合系统中起始的 HCl 之分压为 B，整个平衡关系将有所调整：

$$\Delta G^\circ_{\mathrm{h}} = -RT_{\mathrm{h}}\ln\frac{p_{FeCl_2}\cdot p_{H_2O}}{(B-p_{HCl})^2}\cdot p^{\circ-\sum\gamma_i}$$

考虑到相同物质的量其分压相同，所以有

$$\Delta G^\circ_{\mathrm{h}} = -RT_{\mathrm{h}}\ln\frac{p^2_{FeCl_2}}{(B-2p_{FeCl_2})^2}p^{\circ-\sum\gamma_i} \tag{3-2-25}$$

这样，p_{h} 就求出，用类似方法可求出 p_{c}。于是事先可以在理论上大致计算一下传输速率。

第四节　影响多相反应的因素

从动力学的讨论已经可以明显看出，多相反应的速度以及机理会受到温度、颗粒度、矿化剂、化学组成及结构等因素的影响。

一、温度

在一般情况下，物理化学过程的速度与温度关系如下：

$$K = A\cdot\exp(-\frac{Q}{RT}) \tag{3-2-26}$$

式中：K——反应速度常数；A——反应常数，随着具体控制反应过程的基元反应的不同而不同；Q——反应的活化能；R——气体常数；T——热力学温度。

将式(3-2-26)取对数得：

$$\ln K = \ln A - \frac{Q}{RT} \tag{3-2-27}$$

取以 10 为底的对数：

$$\lg K = \lg A - \frac{Q}{2.303RT} \tag{3-2-28}$$

设 A 与 Q 不随温度变，则以 $\lg K$-$\frac{1}{T}$作图，将得一直线，该直线之斜率

$$\mathrm{tg}\alpha = \frac{Q}{2.303R}$$

活化能 Q 可用此方法求出。

二、颗粒度

从前面推导的动力学公式中已可明显看出，颗粒度的减小可起到加速反应的作用。其原因是由于颗粒度大小对表面积、颗粒之间的接触面积和产物层的厚度都有直接影响。同样质量的反应物，减小颗粒度，表面总面积增大，接触面积也相应增大，这样就增大了反应的表面积，使产物层厚度减小，反应速度增大。有人做过实验，当颗粒直径从 5×10^{-1}cm 减小到 5×10^{-3}cm 时，接触面积增加了两个数量级，这是颗粒半径对反应速度产生巨大影响的根本原因。

值得注意的是，有些固相间的反应，当颗粒度变化时，控制速率的主要环节也会发生变化[1]。如 MoO_3 和 $CaCO_3$ 反应生成 $CaMoO_4$，当 $r_{MoO_3}=0.036mm$，$r_{CaCO_3}=0.13mm$ 时，$x_{MoO_3}:x_{CaCO_3}=1:1$ 的条件下，反应是由扩散控制的，并符合金斯特林格方程。而当 r_{CaCO_3} 减小至 0.030mm，并 $x_{CaCO_3}:x_{MoO_3}=15:1$ 的条件下，反应转变成由升华速度控制。这是由于 MoO_3 少，$CaCO_3$ 多，且 r_{CaCO_3} 很小，MoO_3 升华到 $CaCO_3$ 表面反应所生成的产物层很薄，扩散较快，所以反应速度主要决定于 MoO_3 升华到 $CaCO_3$ 表面的速度。

目前，在固体材料合成中，特别是精细陶瓷的合成，减小颗粒度，采取超细粉碎已经是一个重要措施之一。

三、矿化剂

在反应过程中，能够加速或者减慢反应速度，或者能控制反应的方向的物质称为矿化剂。例如在 Na_2CO_3 与 Fe_2O_3 的反应中加入了少量 NaCl 可以明显地起到加速的作用。关于矿化剂的作用机理是复杂和多样的，一般认为它可以通过与反应物形成固溶体而使晶格活化，反应能力增强；或是与反应物形成低共熔物，使物系在较低温度下出现液相加速扩散和对固相的溶解作用；或是与反应物形成某种活性中间体而处于活化状态；或是通过矿化剂离子对反应物离子的极化作用，促使其晶格畸变和活化等等。

总之，对于合成极其缓慢的固体材料，寻找合适的矿化剂，也是一种可取的工艺措施。

四、反应物的化学组成与结构

有些物质放在一起相互不产生化学反应，有些物质放在一起产生强烈的反应，之所以有差别取决于反应物的化学组成和结构。在一定温度、压力条件下，反应可能进行的方向是自由焓的减少（$\Delta G<0$）的方向。而且 ΔG 的负值越大，反应的热力学推动力也越大。从结构的角度看，反应物中质点间的化学键性质以及各种缺陷的多寡都将对反应速率产生影响。实践表明，即使是相同化学组成的反应物，由于热历史不同造成晶型不同也能影响到物质反应活性，从而从影响反应速率。例如用氧化铝和氧化钴生成尖晶石（$Al_2O_3+CoO \longrightarrow CoAl_2O_4$）的反应中，若分别采用轻烧 Al_2O_3 和在较高温度下死烧的 Al_2O_3 作原料，其反应速度可相差约 10 倍。研究表明轻烧 Al_2O_3 作为原料之所以反应速率快，是由于 γ-$Al_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$ 转变，大大提高了 Al_2O_3 的反应活性所致。物质在相变时质点可动性显著增大，晶格松弛，缺陷增多，故而反应活性和扩散能力增加。因此在生产实践中经常利用多晶转变、热分解和脱水反应等过程引起晶格活化效应来选择反应原料和设计反应工艺条件，以提高固体材料合成速率。

参考文献

〔1〕 П. П. Будников. Реакции в смесях твердых веществ. Москва, 1961.

〔2〕 苏勉曾．固体化学导论．北京大学出版社，1987.

〔3〕 A. K. Cheetham. etc. *Solid-State Chemistry Techniques*. Oxford, 1987.

〔4〕 W. D. Kingery. etc. *Introduction to Ceramics*. 1976.

习　题

1. 由 MgO 和 Al_2O_3 合成尖晶石 $MgAl_2O_4$，反应时什么离子是扩散离子？写出界面反应方程，如何证实？
2. 在合成镁铝尖晶石时，有以下几种原料可供选择



$MgCO_3$；　$Mg(OH)_2$；　MgO；　$Al_2O_3\cdot 3H_2O$；　γ-Al_2O_3；　α-Al_2O_3

从提高反应速率的角度出发，选择什么原料较好？说明道理。

3. 比较杨德尔方程、金斯特林格方程优缺点及适用条件。

4. 颗粒度减小，可以加快固体粉料间的反应，根本的原因是什么？

第三章 烧结过程

本章将介绍烧结过程的机理、动力学及与陶瓷显微结构的关系。通过本章学习，应该理解什么是烧结，烧结的推动力，四种主要的烧结机理；了解动力学的研究方法和意义；清楚烧结过程与晶粒尺寸和分布、气孔尺寸和分布以及晶界状态三者之间的关系。

第一节 引 言

烧结过程是决定陶瓷显微结构形成的最后阶段也是关键阶段。什么是陶瓷的显微结构？是在各类显微镜（包括高分辨率电子显微镜）下观察到的陶瓷内部组织结构，它包含着丰富的内容。例如，不同晶相与玻璃相的存在与分布；晶粒的大小、形成与取向；气孔的尺寸、形状与位置；各种杂质（包括添加物）缺陷和微裂纹的存在形式和分布；以及晶界的特征等等。这些因素综合起来，描述着一个陶瓷体的显微结构。

陶瓷材料的显微结构是和它的全部制备过程相密切联系着的，制备中每一步对显微结构都可能有影响。陶瓷的制备主要是以下三步，即粉料制备，成型和烧成。每一步对显微结构的主要影响归纳如下：

粉料制备：颗粒尺寸，颗粒尺寸分布，颗粒形状，化学组成偏析，杂质，吸附与溶解的气体。

成型：堆积密度、气孔分布、气孔尺寸分布。

烧成：温度制度、气氛、压力。

可见影响陶瓷材料显微结构的因素很多，而且每一步所带入的影响不容易在下一步中消除，常常影响最后所得到的材料显微结构和性能。从工艺控制的角度看，粉料制备和成型过程的许多因素如颗粒尺寸、颗粒级配等可以当场检查及时处理以达到工艺要求，而且出现不合格的半成品，回收是比较容易的。在烧成过程中，由于脱水太快而形成的裂纹；固相反应的进行；主晶相、玻璃相的形成；晶粒大小、形状；气孔大小、多少及分布；晶界的状态以及是否出现二次再结晶在实际生产的条件下是无法直接检查。一旦成瓷，显微结构固定下来，即使有废品也无法挽回，回收是困难的。只有对整个烧成过程中存在的各种复杂变化有了比较深入的理解，同时又有一定的实际经验之后，才能比较有把握地进行陶瓷的烧成控制。所以人们对烧成过程中所涉及的各种变化是很重视的，这些变化就是本篇各章的内容即相平衡、相变、固相反应、烧结等。这些过程在整个烧成中不一定全部都有，并没有确定的先后次序，常常是穿插进行的。不过，有一点可以肯定，即烧成的最后是以烧结完好而结束。所有这些过程各有自已的特征，各自对显微结构有不同的贡献。比如，多组分陶瓷，烧成时液相较多的情况下，利用相平衡知识可以分析主晶相的成分、液相出现的温度及最后的液相组成，对显微结构中晶相与玻璃相的量及分布提供了参考依据。若陶瓷烧成中基本上没有液相出现，主晶相是靠固相反应的进行形成的。若是单组分陶瓷，那么烧成过程除了脱水、或脱腊、多晶转变外主要是烧结过程。某晶相若在熔点以下出现相变（即多晶转变）常常可能由于体积效应使陶瓷出现裂纹。掌握了相变的知识，我们就可以事先加入稳定剂，防止由于相变造成的开裂，这在含有 ZrO_2 的陶瓷中是常采用的。

显微结构的内容很多，影响显微结构的因素更多，问题是相当复杂。人们在大量的生产实

践和科学研究的基础上提出显微结构中三项主要内容，晶粒尺寸和分布、气孔尺寸和分布以及晶界状态。这三者之间既是相互影响的，又具有相对独立的发展和形成机理及过程。它们作为显微结构的主要方面，对性能影响是比较显著的。例如气孔常成为应力集中点而影响强度；是光散射中心而对材料的透光性产生巨大影响；又能对畴壁运动起钉扎作用而影响铁电性和磁性。晶界的状况对材料性能的影响随着研究的深入已愈来愈明显，现已出现所谓"晶界工程"，即通过改变晶界状态，来提高整个材料的性能。

从这三方面来讨论陶瓷的显微结构，它们的形成过程可以更多地侧重于烧结过程。所以说烧结过程是决定陶瓷显微结构的最后阶段，也是最关键的阶段。

那么到底什么是烧结呢？粉末状物料成型为具有一定外形的坯体后，一般包括着百分之几十的气孔，颗粒之间只有点接触，机械强度很低。在高温下烧结所包括的物理过程主要是颗粒间接触界面扩大，逐渐形成晶界。气孔的形状变化，体积缩小，从联通的气孔变为各自孤立的气孔。以至最后大部分，甚至全部气孔从坯体中排除。应当说这仅仅是一般固相烧结中所包含的主要物理变化的归纳。随着对烧结现象研究的深入，烧结过程的复杂性已愈来愈显示出来。要探寻一个能够包括所有种类烧结的复杂面貌的定义是相当困难的。不过，在烧结复杂性逐渐被揭露的同时，人们也认识到，不管哪种机制的烧结，不管各种烧结包括了多少复杂的物理化学过程，烧结的驱动力是同一的。高度分散的粉末颗粒具有很大的表面积，烧结之后则是由晶界代替。表面自由焓 γ_{SV} 大于晶界自由焓 γ_{GB} 就是烧结驱动力。所以可以给烧结下如下定义："在表面张力作用下的扩散蠕变即为烧结[①]。"这一定义并非十分完美，但至少把烧结中比较本质的共性部分体现出来了。

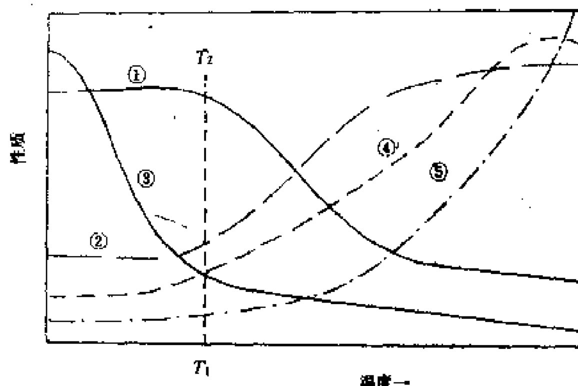


图 3-3-1　烧结温度对：①气孔率；②密度；③电阻率；④强度；⑤颗粒尺寸的影响

烧结过程中陶瓷坯体在宏观性能上的变化可以从图 3-3-1 中看出。值得注意的是致密化开始的温度 T_1 并不就是烧结开始的温度，因为在那以前坯体强度已开始增加，电阻率已降低。

第二节　烧结机理

整个烧结过程中坯体的气孔率在减少，密度在增加，因此，必然伴随有物质迁移。同样是表面张力在起作用，物质迁移的方式、机理却各有不同。机理不同，物质的传递速度就不同，也就是它们所服从的动力学规律也各不相同。

关于烧结机理的定性探讨，始于本世纪 20 年代初期，到 40 年代中期已归纳为比较合理的假说。我们按传质特点分成四类：扩散传质、气相传质、流动传质和溶解沉淀。

① 对于固体，表面张力一般在数值上不等于表面自由焓。但对于在界面上原子排列基本是无序的，或烧结是在足够高的温度下进行这一差别并不重要。

一、气相传质(蒸发-凝聚)

为了讨论方便,取出烧结系统中二颗粒进行分析(见图 3-3-2)。在颗粒表面具有正的曲率半径,根据开尔文公式,该处的蒸气压比平面上要大一些。而刚开始烧结的二颗粒之间的联结处(颈部)则是如图 3-3-3 所示的形状,具有二个主曲率半径 x 和 ρ,其中 x 是正曲率半径,而 ρ 为负曲率半径,于是开尔文式有如下形式:

$$\ln \frac{p_1}{p_0} = \frac{\gamma M}{RTd}\left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{x}\right) \tag{3-3-1}$$

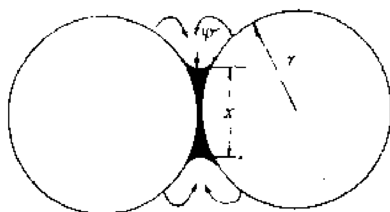


图 3-3-2 气相传质的路径

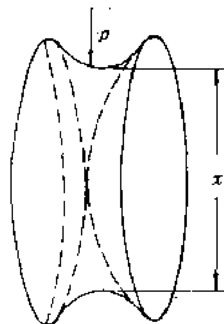


图 3-3-3 颈部形状放大示意图

式中 p_0 表示平面上的蒸气压,p_1 表示具有 ρ、x 两个主曲率的曲面上的蒸气压。由于 ρ 为负值,而且 $\rho \ll x$,所以必有 $p_1 < p_0$。这样,就造成在颗粒表面处和在颈部处的蒸气压差。在高温下这种蒸气压的差别,是以形成物质迁移的动力。这种传质机构是高温下挥发性较高的氧化物烧结的重要形式,例如氧化铍陶瓷在一定条件下,蒸发-凝聚是烧结的主导机构。

为了证实这种传质机构的存在,有人用氯化钠珠形颗粒进行烧结,发现随着烧结的进行,颗粒之间的颈部加粗,而颗粒之间的中心距不变,从而证实了上述传质机构的存在。

二、扩散传质

如果被烧结的物质挥发性极小,在高温下的蒸气压很小,那么在烧结过程中虽然也存在着蒸发-凝聚过程,但其数量是微不足道的。实际上这类陶瓷(如氧化铝瓷)烧结时的物质迁移是靠比较快的体积扩散及界面扩散来实现的。下面我们比较仔细地讨论一下表面张力是如何成为这种扩散传质的动力,并搞清其扩散途径。

(1)表面张力引起应力分布的不均匀

由于颈部有一个曲率为 ρ 的凹形曲面,就使得颈部在张力的作用下并使在该曲面之内有一个负的附加压强,(见图 3-3-4 中 σ_ρ)。这必然引起在颈部中心,两颗粒接触处有一个压应力(见图 3-3-4 中的 σ_x)。为了定量地分析张应力的大小,我们将颈部单独取出放大(见图 3-3-5),并在颈部取一个曲面元 $ABCD$,其主曲率半径为 ρ 和 x。让两个曲率上的弧长所对应的夹角都为 θ。$\vec{F}_x$,$\vec{F}_\rho$ 是由表面张力而引起的压应力和张应力,应有:

$$\vec{F}_x = \gamma\rho\theta \quad ; \quad \vec{F}_\rho = \gamma x\theta$$

垂直于 $ABCD$ 曲面的合力 $\vec{F}$ 应为:

$$\vec{F} = 2\left(\vec{F}_\rho \sin\frac{\theta}{2} + \vec{F}_x \sin\frac{\theta}{2}\right)$$

当 θ 小时,$\sin\frac{\theta}{2} \approx \frac{\theta}{2}$,于是有:

$$\vec{F} = \vec{F}_\rho\theta + \vec{F}_x\theta = \gamma\theta^2(\rho - x)$$

将力 $\vec{F}$ 除以表面积得应力 σ：

$$\sigma = \frac{\gamma\theta^2(\rho - x)}{\rho\theta \cdot x\theta} = \gamma\left(\frac{1}{x} - \frac{1}{\rho}\right)$$

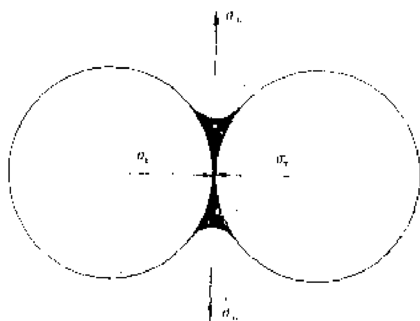


图 3-3-4

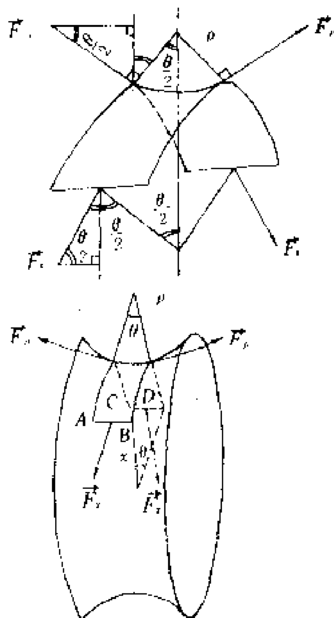


图 3-3-5

若 $x \gg \rho$，

$$\sigma \approx -\frac{\gamma}{\rho} \tag{3-3-2}$$

当颗粒直径为 $2\mu m$，$x = 0.2\mu m$，$\rho = 10^{-2} \sim 10^{-3}\mu m$，$\gamma = 72J/m^2$，算出应力的数量级是 $\sigma = 100kJ/cm^2$。由此看出作用在颈部的张应力是相当大的，也可以想到颈中心两颗粒接触部受到的压应力也很大。

(2)应力分布不均匀必造成空位浓度梯度

对于一个不受应力的晶体，其空位浓度用 C_0 表示。具体数值与该晶体形成一个空位所需的能量 E_V 有关，并符合波尔兹曼分布

$$C_0 = \frac{n_0}{N} = \exp\left(-\frac{E_V}{KT}\right) \tag{3-3-3}$$

如果一个晶体受压，显然形成一个空位所需要的能量就会增加。换句话说，就是在相同温度下空位浓度将减少。将此因素考虑进去，并设受压时的空位浓度为 C_2，则有：

$$C_2 = \frac{n_2}{N} = \exp\left(-\frac{E_V^{\dagger} + \sigma_{\text{压}}\delta^3}{KT}\right) = \exp\left(-\frac{E_V}{KT} - \frac{\gamma\delta^3}{\rho KT}\right) \tag{3-3-4}$$

式中 δ 表示一个原子的直径。

若晶体受到张应力，形成空位所需的能量就要减少，并有：

$$C_1 = \frac{n_1}{N} = \exp\left(-\frac{E_V}{KT} + \frac{\gamma\delta^3}{\rho KT}\right) \tag{3-3-5}$$

式中 C_1 代表张应力作用下晶体中的空位浓度。显然有 $C_1 > C_0 > C_2$，也就是说颈部的空位浓度最大，无应力区的空位浓度居中，压应力区的空位浓度最小。过剩空位浓度可以表达如下：

$$\frac{C_1 - C_0}{C_0} = e^{\frac{\gamma\delta^3}{KT\rho}} - 1 = \frac{\gamma\delta^3}{KT\rho};\ C_1 - C_0 = \frac{C_0\gamma\delta^3}{KT\rho} \tag{3-3-6}$$

$$\frac{C_1 - C_2}{C_0} = \frac{2\gamma\delta^3}{KT\rho};C_1 - C_2 = \frac{2C_0\gamma\delta^3}{KT\rho} \tag{3-3-7}$$

由上面分析可得到三点结论：第一，由于应力的不均匀分布造成空位浓度梯度，空位将主要从颈部表面扩散到颈部中心两颗粒接触处。第二，空位也从颈部表面扩散到颗粒内无应力区，但其量比前一种扩散量少一半。第三，空位扩散即原子或离子的反向扩散。这就造成了物质的迁移，迁移方向见图 3-3-6 所示。而随着这种物质迁移空隙被填充，致密度提高。与此同时，颗粒之间的接触间界增加，机械强度增加。这就是扩散传质的机理。

从图 3-3-6 中可以看到，扩散可以沿着颗粒表面进行，也可以沿着两颗粒之间的界面进行，也可以在晶格内部进行。为区别(它们在扩散所需之活化能是不同的)分别称为表面扩散、界面扩散和体积扩散。不管扩散途径如何，扩散终点是一致的，都是颈部空位浓度最多的部位。因此，随着烧结的进行，颈部加粗，两颗粒之间的中心距逐渐缩短，陶瓷坯体同时在收缩。

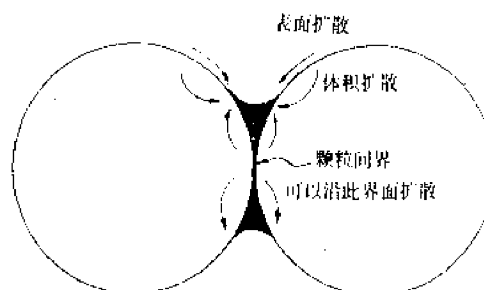


图 3-3-6　扩散途径示意图

三、流动传质

流动传质包括粘滞流动和塑性流动二类。粘滞流动的机理是 1945 年由弗林克尔首先提出的，他认为在高温下的固体物质在表面张力的作用下会发生类似液态物质的粘滞流动，这种宏观的物质流动是物质迁移的主要方式。宏观的物质流动和前面提到的扩散迁移是不一样的，扩散迁移一定要有空位的反向扩散，而宏观的物质流动并不强调空位的反向扩散，仅仅是把高温下的固体看成是一种牛顿型的流体在表面张力的驱动下发生了流动，流动时服从牛顿型粘性流体的一般关系式：

$$\frac{F}{S} = \eta\frac{\partial v}{\partial x} \tag{3-3-8}$$

式中：F——相对流动着的两层间的切向力；

S——流动面积；

η——粘度系数；

$\frac{\partial v}{\partial x}$——流动速度。

表面张力具体是怎样作用的呢？由于颈部有凹的曲率，因此有一个负的附加压强，二者之间产生了压力差，这个压力差推动了物质进行粘滞流动。

有些学者用晶体物质的塑性流动机理推导出动力学公式，应用在热压烧结的动力学过程取得一定的成功。塑性流动理论认为流动过程主要是通过晶体晶面滑移进行的，而且塑性流动要求推动力超过极限剪切应力时方能开始，也就是其流动状态是属于宾汉型流动，即：

$$\frac{F}{S} - \tau = \eta\frac{\partial v}{\partial x} \tag{3-3-9}$$

式中：τ——被烧结晶体的极限剪切应力。

四、溶解和沉淀

在具有活泼溶液相的烧结系统中，液相所起的作用不仅仅是利用表面张力把两颗粒拉近拉紧，而且，在烧结过程中固相在液相中的溶解和自液相中的析出即“溶解-沉淀”过程具有重

要意义。不过，对于产生这种“溶解-沉淀”的起因，认识是逐渐深化的。开始认为仅仅是由于微小晶粒的溶解度大，而大晶粒溶解度正常。因此，微小晶粒溶解，使熔体处于过饱和状态，在大晶粒上沉淀下来。这种机制是存在的，特别是在起始颗粒相悬殊，产生液相较多的烧结中。在基本等粒的粉末烧结中，上述情况只能在极个别的区域出现。普遍的情况应该是，两颗粒间的液相利用表面张力把它们拉紧。于是，在两颗粒接触处受到很大的压力，从而显著提高了这部分固体在液相中的活度。受压部分在液相中将溶解使液相变的饱和，然后在非受压部位沉淀下来。这就是溶解和沉淀的传质机理。凡有液相参加的烧结（液相烧结）其传质机理大部分属于溶解-沉淀的方式。

第三节　烧结过程的动力学

一、烧结初期的动力学研究

(1)烧结模型

在一个烧结系统中，可以认为各个颈部所处的环境和几何条件相同，所以只需确定一个颈部的成长速度，就基本代表了整个烧结初期的动力学关系。通常采用两个相接触的等径球体作为模型。随着烧结进行，颈部逐渐长大。而两球之间的中心距则根据不同传质机理有两种情况，一种是中心距不变，一种是中心距缩短。

下面我们来求这两种情况下颈部的体积 V，表面积 A 和表面曲率半径 ρ 与 r 和 x 的关系式（假定在烧结初期，颗粒半径 r 变化很小，开始形成的颈部半径 x 也不大）。

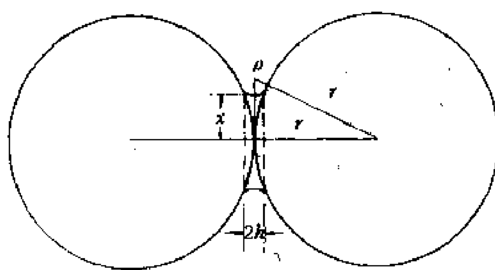


图 3-3-7　中心距不变的双球模型

①中心距不变的双球模型。从图 3-3-7 可以看出：

$$r^2 + (x + \rho)^2 = (r + \rho)^2$$

展开并化简得：

$$x^2 + 2\rho x = 2\rho r$$

考虑到 x 很小，ρ 更小，二者相乘可忽略不计，故而

$$x^2 = 2\rho r \quad ; \quad \rho = \frac{x^2}{2r} \tag{3-3-10}$$

同样条件下可以近似地认为颈部圆弧长近似等于 $\frac{1}{2}(\pi \cdot 2\rho)$，于是有颈部面积 A 为：

$$A = \frac{1}{2}(\pi \cdot 2\rho) \cdot 2\pi x = \frac{\pi^2 x^3}{r} \tag{3-3-11}$$

当 $r \gg x$ 时可以近似地认为 $2h \approx 2\rho$，于是颈部体积 V 为：$V = \pi x^2 \cdot 2\rho - \frac{2}{3}\pi h^2(3r - h)$

考虑到 $h \approx \rho$，并将 h 的立方项忽略，则有：

$$V = \frac{\pi x^4}{2r} \tag{3-3-12}$$

②中心距缩短的双球模型。从图 3-3-8 中可以看出：

$$(r + \rho)^2 = (x + \rho)^2 + (r - f)^2$$

当 $r \gg x$ 时，$\rho \approx f \approx h$ 有：

$$4r\rho = x^2 + 2x\rho + \rho^2$$

将 $x\rho$ 和 ρ^2 两项忽略得：

$$x^2 = 4r\rho$$

$$\rho = \frac{x^2}{4r} \qquad (3\text{-}3\text{-}13)$$

颈部面积：

$$A = \frac{1}{2}(2\pi\rho)\cdot 2\pi x = \frac{\pi^2 x^3}{2r} \qquad (3\text{-}3\text{-}14)$$

颈部体积：

$$V = 2\rho \cdot \pi x^2 = \frac{\pi x^4}{2r} \qquad (3\text{-}3\text{-}15)$$

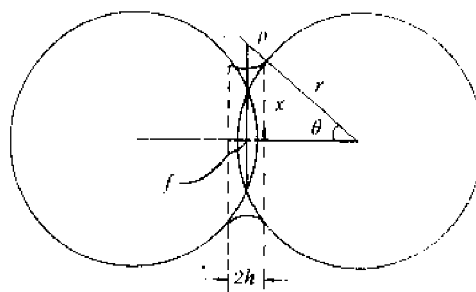


图 3-3-8 中心距缩短的双球模型

注意：对于中心距缩短的双球模型，两条虚线之间全部属于颈部，这是和中心距不变模型区别之处。

用类似方法可得出球和平板模型中的各种关系式，这些关系式汇总起来列于表 3-3-1。

表 3-3-1

	ρ	A	V
双球中心距不变	$\frac{x^2}{2r}$	$\frac{\pi^3 x^3}{r}$	$\frac{\pi x^4}{2r}$
双球中心距变	$\frac{x^2}{4r}$	$\frac{\pi^2 x^3}{2r}$	$\frac{\pi x^4}{2r}$
平板-球	$\frac{x^2}{2r}$	$\frac{\pi x^3}{r}$	$\frac{\pi x^4}{2r}$

(2)各种传质机理的烧结初期动力学公式

①气相传质-蒸发凝聚的动力学公式

根据开尔文公式：

$$\ln\frac{p_1}{p_0} = \frac{M\gamma}{RTd}\left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{x}\right)$$

当 $x \gg \rho$ 时，上式变为：

$$\ln\frac{p_1}{p_0} = \frac{M\gamma}{RTd}\frac{1}{\rho}$$

利用数学公式 $\ln(1+x) \approx x$，于是有：

$$\ln\frac{p_1}{p_0} = \ln\left(1+\frac{\Delta p}{p_0}\right) \approx \frac{\Delta p}{p_0}$$

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{M\gamma}{RTd}\cdot\frac{1}{\rho} \quad ; \quad 即\ \Delta\rho = \frac{M\gamma p_0}{RTd\rho} \qquad (3\text{-}3\text{-}16)$$

式中：d——物料的密度；M——相对分子质量；γ——表面张力；R——气体常数；T——温度；p_0——平表面的蒸气压；Δp——平表面和曲表面的蒸气压差。

物质向颈部的凝结速度，可利用 Langmuir 公式给出：

$$m = \alpha\Delta p\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (3\text{-}3\text{-}17)$$

式中：α——凝结系数，接近于 1。

凝结速率应当等于颈部体积的增加，即：

$$\frac{m\cdot A}{d} = \frac{dV}{dt} \qquad (3\text{-}3\text{-}18)$$

式中：A——颈部面积；d——凝结下来的物质密度；$\frac{dV}{dt}$——体积成长速率。

将式(3-3-11)、(3-3-12)、(3-3-16)、(3-3-17)代入式(3-3-18)可得：

$$\frac{d\left(\frac{\pi x^4}{2r}\right)}{dt}=\Delta p\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{1}{2}}\cdot A\cdot\frac{1}{d}$$

$$=\frac{M\gamma p_0}{RTd\rho}\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{\pi^2x^3}{r}\frac{1}{d}$$

$$\frac{x^2}{r}dx=\left(\frac{\gamma^2M^3p_0^2}{2\pi d^4R^3T^3}\right)^{\frac{1}{2}}\pi dt$$

两边积分，稍加整理得：

$$\frac{x}{r}=\left(\frac{3\sqrt{\pi}\gamma M^{\frac{3}{2}}p_0}{\sqrt{2}R^{\frac{3}{2}}T^{\frac{3}{2}}d^2}\right)^{\frac{1}{3}}r^{-\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{3}} \tag{3-3-19}$$

式(3-3-19)表明，按蒸发-凝聚机理烧结时，颈部增长率$\frac{x}{r}$与时间的$\frac{1}{3}$次方成比例，与颗粒半径的$\frac{2}{3}$次方成反比。由于中心距不变，其烧结初期收缩率为零。若保持温度不变，颗粒半径不变，则式(3-3-19)等式右边除t以外皆为常数，设用K表示。两边取对数可得到如下形式：

$$\lg\frac{x}{r}=\lg K+\frac{1}{3}\lg t \tag{3-3-20}$$

用$\lg\frac{x}{r}$对$\lg t$作图应得到一直线，其斜率为$\frac{1}{3}$。图3-3-9即是以NaCl球烧结实验数据整理后得到的结果，斜率为$\frac{1}{3}$。有人拍下NaCl球烧结90分钟后的显微照片，证实了颈部加粗，但中心距未变。

②扩散传质的动力学公式

在讨论扩散传质机理时，已知由于应力的不均匀分布在颈表面和颈部中心两颗粒接触处存在着空位浓度差，并导出了定量的关系式。按图3-3-10颈部②区和压应力③区之间的浓度差$\Delta C_1=\frac{2C_0\gamma\delta^3}{\rho KT}$，颈部②区和基本无应力区①之间的浓度差为：$\Delta C_2=\frac{C_0\gamma\delta^3}{\rho KT}$。

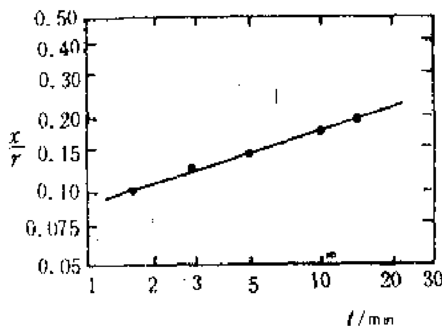


图3-3-9　在998K氯化钠球体颗粒间颈部长大与时间的对数坐标图

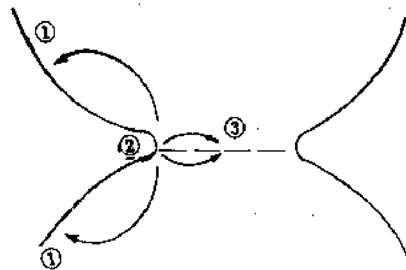


图3-3-10　体积扩散途径

颈部长度是$2\pi x$，设每单位时间，每单位长度由颈部向颗粒内扩散的空位数为J，则：

$$J=4D_V\Delta C_0$$

式中：D_V——空位扩散系数。

每单位时间内扩散的空位体积为：

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = 2\pi x J\delta^3 = 2\pi x 4D_V \frac{2C_0\gamma\delta^3}{\rho KT}\delta^3$$

由于 $$D_{扩} = \delta^3 D_V C_0$$

由于$\frac{dV}{dt}$是每单位时间内扩散的空位体积，所以 $C_0 = \frac{空位数}{单位体积} = \frac{n_V}{N\delta^3}$

所以 $$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = 16\pi x D_{扩}\frac{\gamma\delta^3}{\rho KT}$$

将式(3-3-13)和(3-3-15)代入有

$$\frac{\mathrm{d}\left(\frac{\pi x^4}{2r}\right)}{\mathrm{d}t} = 16\pi x D_{扩}\frac{\gamma\delta^3}{KT}\frac{4r}{x^2}$$

$$\frac{\pi 4}{2r}x^3\mathrm{d}x = 16\pi x D_{扩}\frac{\gamma\delta^3}{KT}\frac{4r}{x^3}\mathrm{d}t$$

两边积分可得：

$$x = \left(\frac{160D_{扩}\gamma\delta^3}{KT}\right)^{\frac{1}{5}} r^{\frac{2}{5}} t^{\frac{1}{5}} \tag{3-3-21}$$

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{160D_{扩}\gamma\delta^3}{KT}\right)^{\frac{1}{5}} r^{-\frac{3}{5}} t^{\frac{1}{5}} \tag{3-3-22}$$

(3-3-22)式说明，以体积扩散为烧结机理时，颈部成长率$\frac{x}{r}$是与时间的$\frac{1}{5}$次方成比例。并随着颈部长大，中心距在缩短。下面推导收缩率的公式。

设两颗粒原中心距长度为 L，经过一段烧结缩短了 ΔL 的距离，$\frac{\Delta L}{L}$即为收缩率。从图 3-3-8 可以看出：

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{2[r - (r+\rho)\cos\theta]}{2r}$$

考虑到烧结初期，θ 很小，$\cos\theta \approx 1$，上式为

$$\frac{\Delta L}{L} = -\frac{\rho}{r} \quad \text{（负号表示 } \Delta L \text{ 小于零是收缩）}$$

$$= -\frac{\frac{x^2}{4r}}{r} = -\frac{x^2}{4r^2}$$

$$\left|\frac{\Delta L}{L}\right| = \frac{1}{4}\left(\frac{160D_{扩}\gamma\delta^3}{KT}\right)^{\frac{2}{5}} r^{-\frac{6}{5}} t^{\frac{2}{5}}$$

$$= \left(\frac{5D_{扩}\gamma\delta^3}{KT}\right)^{\frac{2}{5}} r^{-\frac{6}{5}} t^{\frac{2}{5}} \tag{3-3-23}$$

如果温度恒定，颗粒半径 r 看成基本不变，等式右边除 t 项外皆为常数，两边取对数可得

$$\lg\frac{\Delta L}{L} = \frac{2}{5}\lg\left(\frac{5D_{扩}\gamma\delta^3}{KTr^3}\right)^{\frac{2}{5}} + \frac{2}{5}\lg t \tag{3-3-24}$$

若用收缩率的对数和时间的对数作图，应为一直线，其截距为右边第一项(即常数项)，斜率是$\frac{2}{5}$。

例 1 由平均粒度为 0.2μm 的 Al_2O_3 粉末压成坯体，进行烧结，你用什么办法来证实烧结初期是体积扩散的机制，而不是蒸发-凝聚的机制。

答：可将若干画有相同标记的大小一致的坯体放入炉内，然后升温至指定温度。刚到达该

温度时取出一坯体量取标记长度。然后每隔一定时间取出一坯体量取标记缩短的数据(当然能在高温下直接观察并测量坯体缩短的情况和数据更好)。如有缩短,说明在烧结初期中心距在缩短,这已初步说明,烧结机理不是蒸发-凝聚。若将各对应时间的收缩率算出,画出和时间的对数坐标图,得到一条直线,其斜率是$\frac{2}{5}$,就更进一步证明,Al_2O_3的烧结初期的机理是属于体积扩散。图3-3-11就是平均粒度为0.20μm的Al_2O_3坯体在烧结初期收缩率和时间的对数坐标图。

在以扩散传质为主的烧结过程中,除体积扩散外,质点还可以沿表面、界面或位错等多种途径扩散,这样相应的烧结动力学公式也不相同。G. C. Kuczynski 综合各种烧结过程的典型方程为:

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = \frac{F(T)}{r^m}t \qquad (3\text{-}3\text{-}25)$$

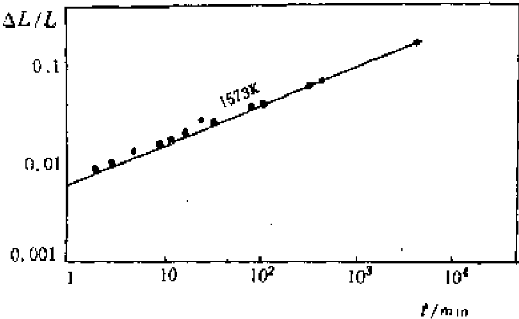


图 3-3-11 Al_2O_3在烧结初期的收缩率和时间的对数坐标图

式中$F(T)$是温度的函数。在不同烧结机构中,包含不同的物理常数。例如扩散系数、饱和蒸气压、粘滞系数和比表面能,这些常数均与温度有关。各种烧结机制的区别反映在指数m与n的不同上,其值如下表所示。

表 3-3-2

传质方式	体积扩散	晶界扩散	表面扩散	蒸发-凝聚	粘性流动
m	3	2	3	1	1
n	5	6	7	3	2

③流动传质的动力学公式

弗林克尔用粘滞流动机理阐明烧结过程,并提出了相应的动力学方程式。当两个球形颗粒彼此点接触时,颗粒内的质点在表面张力的作用下发生粘滞流动而变形,并形成半径为x的圆形接触面。这时,系统总体积不变,而总面积减少。但此表面积减少引起的表面自由焓减少应等于粘滞流动引起内摩擦力或形变所消耗的功。在一定温度下弗林克尔导出的公式是:

$$x = \frac{3r\gamma}{2\eta}t \qquad (3\text{-}3\text{-}26)$$

接触面积半径成长率$\frac{x}{r}$为:

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{3\gamma}{2\eta}\right)^{\frac{1}{2}} r^{-\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}$$

或

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{3\gamma}{3r\eta}\right)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \qquad (3\text{-}3\text{-}27)$$

上式说明接触半径成长率$\frac{x}{r}$与时间的平方根成比例。

按粘滞流动机理进行烧结显然要引起双球间距离缩小,其收缩率可由模型的几何关系导出:

$$\frac{\Delta L}{L} = -\frac{2\rho}{r}$$

$$\left|\frac{\Delta L}{L}\right| = \frac{3\gamma}{4r\eta}t \qquad (3\text{-}3\text{-}28)$$

④具有活泼液相烧结的动力学研究

比起单纯的固相烧结来说，具有活泼液相的烧结是一个更为复杂的过程，在这类烧结过程中有四种情况要发生。

(1)液相出现后，在表面张力的作用下，使颗粒重新排列，使之出现更有效的堆积，这本身就是一个致密化的过程。而且如果液相充足，颗粒重排和液相充填现象就能使陶瓷完全致密化。

(2)两颗粒之间的接触点有高的局部应力，导致颗粒变形和蠕变，这也可以引起颗粒的重新排列。

(3)小颗粒的溶解和大颗粒的生长，即所谓重结晶的过程。

(4)溶体充填在两颗粒之间，由于表面张力的作用，使得接触点处的压力增加，从而增加了该处的溶解度，使物质在该处溶解，而在平坦处沉淀。

从上可见，研究这类烧结的动力学是更困难些，要分别情况来讨论。首先(1)、(2)两种情况，我们统称颗粒重排。后两种情况虽然都是溶解-沉淀，但机理不一样，动力学公式也不同。不过第(3)种情况在等颗粒的烧结中是很少量，通常不讨论。重点讨论第(4)种情况。

第一，关于颗粒重排的动力学

颗粒重排首先是在表面张力作用下，通过粘滞流动以及在一些接触点上由于局部应力发生塑性流动进行的。在这阶段中，可以粗略认为致密化速度是与粘滞流动机理相应。因此，线收缩与时间约略呈线性关系

$$\left|\frac{\Delta L}{L}\right| \propto t^{1+r} \tag{3-3-29}$$

式中 r 是小于 1 的数。由于考虑到随着烧结的进行，被包裹的小气泡尺寸减小，相应地两颗粒间液膜对两颗粒拉紧的作用力是加大。这在晶体内的粘滞流动，并不存在上述情况。故 $1+r$ 应是稍大于 1。

第二，关于溶解-沉淀动力学

对于同一氧化物颗粒在受压之前和受压之后的化学位变化可以看成是一个单组分的变化过程，即有 $d\mu = dG = -SdT + Vdp$。在等温情况下 $d\mu = Vdp$ 或 $\Delta\mu = V\Delta p$。现在由于表面张力作用，使两颗粒接触处承受压应力，则在该处将引起化学位的增加。原来的平衡破坏了，出现 $\mu_{固} > \mu_{液}$。于是在接触处的固体就要往液体去，也就是造成在接触处溶解度的增加。由于 $\Delta\mu = RT\ln\frac{a}{a_0}$，因此也可以说是受压应力的接触处活度增加。颗粒接触处活度的增加就提供了一种物质迁移的推动力，使接触点处开始溶解，然后在曲率半径较大的颗粒表面沉淀，促进烧结系统致密度的增加。下面推导动力学公式。

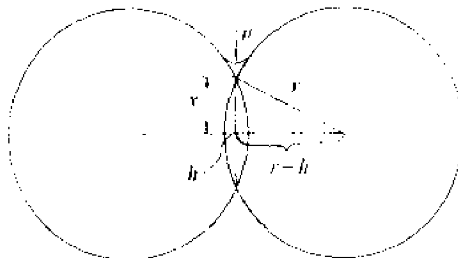


图 3-3-12

如图 3-3-12 所示，每个球体在经过一段烧结之后，溶解量是以 h 为高度的球缺，且有：

$$h = \frac{x^2}{2r}$$

$$V_{球缺} \approx \frac{1}{2}\pi x^2 h = \frac{\pi x^4}{4r}（将\frac{1}{6}\pi h^3 略去）$$

假设物质迁移的速度是自接触面积圆周出发，向四周扩散的扩散流所决定，此扩散流流量可与

一个圆柱状电热固体自中心向周围散热的过程相比拟，则从每单位厚度的液层的扩散流为：

$$J = 4\pi D\Delta C \tag{3-3-30}$$

设两颗粒间液层的厚度为 b，则：

$$\frac{dV}{dt} = \frac{bJ}{d}$$

如果密度 $d \approx 1$，有

$$\frac{dV}{dt} = bJ = 4\pi Db(C - C_0) \tag{3-3-31}$$

另一方面，接触区的压强是随着接触区的面积 πx^2 的增大而减小，随颗粒投影面积 πr^2 的增大而增大。因此，在接触区上的压强 Δp 将与 πx^2 和 πr^2 之间有如下关系：

$$\Delta p = K_2 \frac{\pi r^2}{\pi x^2} \Delta p^\circ \tag{3-3-32}$$

式中 Δp° 表示由于存在 ρ 的负曲率的液体而造成的负的附加压强，并且有：

$$\Delta p^\circ \approx \frac{\gamma}{\rho}$$

将此结果代入(3-3-32)式：

$$\Delta p = K_2 \frac{\pi r^2}{\pi x^2} \frac{\gamma}{\rho} = \frac{K_2 r^2 \gamma}{x^2 \rho} \tag{3-3-33}$$

Kingery 认为，在球状颗粒堆积中，每个颗粒都对应一个空隙。若每个这样的空隙都形成一个气孔，那么，颗粒半径与数量和它相等的气孔半径之间应存在有简单关系，即：

$$\rho = K_1 r \tag{3-3-34}$$

所以

$$\Delta p = \frac{K_2 \gamma r}{K_1 x^2} \tag{3-3-35}$$

由于

$$\Delta \mu = RT \ln \frac{a}{a_0} = \Delta p V_0$$

代入(3-3-36)式可得：

$$a = a_0 \exp\left(\frac{K_2 \gamma r V_0}{K_1 x^2 RT}\right) \tag{3-3-37}$$

式中 a、a_0 分别是接触点处与平面处的离子活度；ρ 为气孔半径，K_1、K_2 为常数；V_0 是摩尔体积。

若以 C 代替 a，则有：

$$C - C_0 = C_0\left[\exp\left(\frac{K_2 \gamma r V_0}{K_1 x^2 RT}\right) - 1\right] \tag{3-3-38}$$

式中 C、C_0 分别表示接触区和平表面晶体的溶解度。将式(3-3-38)代入式(3-3-31)可得到：

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi b D C_0\left[\exp\left(\frac{K_2 \gamma r V_0}{K_1 x^2 RT}\right) - 1\right] \tag{3-3-39}$$

考虑到 $V \approx \frac{\pi x^4}{4r}$，再将上式右边指数部分按级数 $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} \cdots$ 展开，取前三项，则(3-3-40)式变为：

$$\frac{\pi x^3}{r} dx = \frac{4bDC_0 K_2 \gamma V_0}{K_1 x^2 RT} dt$$

两边积分得

$$\frac{x^6}{r^2} = \left(\frac{24 K_2 b D C_0 \gamma V_0}{K_1 RT}\right) t \tag{3-3-41}$$

由于 $h=\frac{x^2}{2r}$，故有：

$$h=\left(\frac{3K_2bDC_0\gamma V_0}{K_1RT}\right)^{\frac{1}{3}}t^{\frac{1}{3}}r^{-\frac{1}{3}}$$

$$\frac{\Delta L}{L}=\frac{h}{r}=\left(\frac{3K_2bDC_0\gamma V_0}{K_1RT}\right)^{\frac{1}{3}}t^{\frac{1}{3}}r^{-\frac{4}{3}} \tag{3-3-42}$$

式中：h——中心距收缩距离；γ——液气相表面张力；D——被溶解物质在液相中的扩散系数；

b——颗粒间的液膜厚度；C_0——平表面晶体在液相中的溶解度；

V_0——液相的摩尔体积；r——颗粒起始半径；t——烧结时间。

γ；b，D，C_0，V_0 均是与温度有关的物理量，当烧结温度和起始粒度固定后，(3-3-42)式可写成：

$$\frac{\Delta L}{L}=Kt^{\frac{1}{3}} \tag{3-3-43}$$

$$\log\frac{\Delta L}{L}=\log K+\frac{1}{3}\log t \tag{3-3-44}$$

从上面分析可以看出颗粒重排阶段的相对收缩和时间 1 次方近似成比例，而溶解-沉淀阶段则相对收缩与时间的 $\frac{1}{3}$ 次方成比例。一般来说这种烧结过程是颗粒重排之前，而溶解-沉淀阶段稍后些。对于具有活泼液相的烧结系统，从整个烧结过程来看，颗粒重排和溶解-沉淀过程进行之后达到了烧结中期。在溶解-沉淀阶段结束后，进入了烧结末期，此时形成了一个含有许多闭口气孔的烧结体。若要继续致密化，则要依靠扩散传质充填气孔，当然驱动力仍然是表面张力。式(3-3-29)和(3-3-44)在许多典型的液相烧结中得到证实。图 3-3-13 是添加 2%高岭土的 MgO 粉末试样在 2023K 的温度下烧结收缩与时间的对数曲线，前二段斜率接近 1 和 1/3，最后一段变得非常平坦，说明已达烧结末期，闭口气孔是靠扩散传质充填，致密化速率比溶解-沉淀阶段更加缓慢。

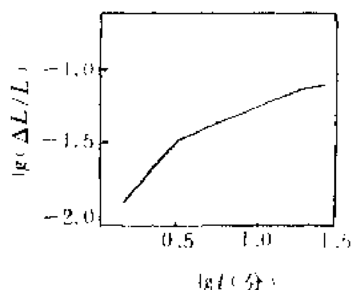
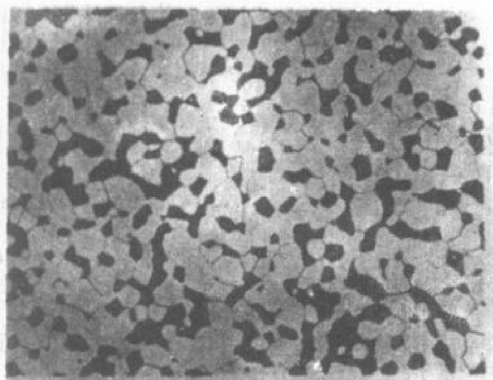


图 3-3-13　添加 2%高岭土的 MgO 粉末试样在 2023K 下烧结收缩与时间的对数曲线，粒度为 3μm

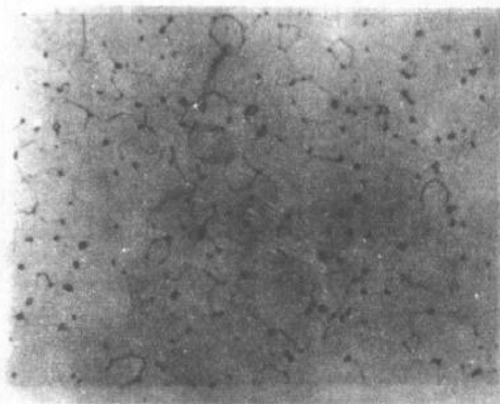
近年来一些共价键材料添加少量烧结助溶剂之后的烧结也存在颗粒重排、溶解-沉淀等过程。

二、烧结中、后期的动力学研究

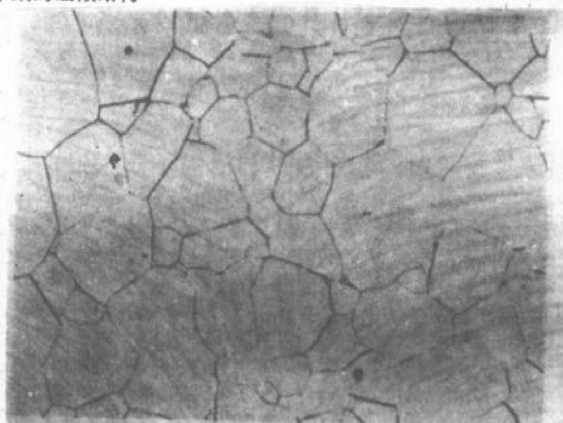
前面就几种可能的传质机理，扼要地介绍了烧结初期（有的已达中期）的动力学公式。在这一阶段，不同颗粒间形成的颈部相互分开，晶粒一般没有长大趋势（因此在推导初期的动力学公式时可把颗粒半径视为常数）。因为此时晶界向任何一边移动都意味着使它的表面积增加，这当然是不利的。到了烧结末期，气孔已是完全孤立的，彼此不连通。在这一阶段，其密度一般达到理论密度的 90%或 95%。烧结末期主要就是研究这些孤立、分散气孔的排除过程。在烧结初期和末期之间，有一很长的阶段，称为烧结中期。此时不同颗粒的晶界已互相交接，成为晶界的网络。气孔仍是相互连通的，而且一般都处在晶界上。在烧结中期和末期，晶界已可移动，晶粒有正常长大。到烧结末期也可能发生不正常的晶粒长大现象，使气孔封闭于大晶粒之内。图 3-3-14(a)、(b)、(c)是氧化铝陶瓷典型的烧结中期、末期以及达到理论密度后的显微结构照片。



(a) 典型的烧结中期的显微结构



(b) 典型的烧结末期之显微结构



(c) 烧结结束，达到理论密度的显微结构

图 3-3-14

要定量地处理烧结中期和末期的动力学过程，就要涉及到颗粒大小分布、在空间的堆积形式等复杂的几何因素，难于做严格的描述，这方面的首创工作是由 Coble 开始的。

(1)以扩散为机理的烧结中期模型

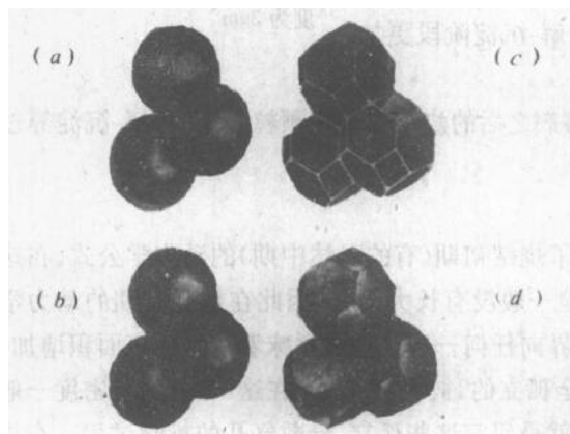


图 3-3-15　十四面体形成过程

(a)初期；(b)初期末尾；(c)中期；(d)末期

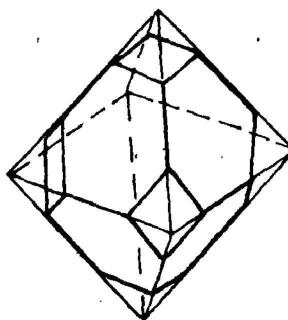


图 3-3-16　正十四面体

Coble 认为，经过初期烧结后，颗粒接触处均已形成一定尺寸的颈部，使球形颗粒变成多面体形，颗粒空隙也随之变化。原先每三个颗粒围成的空隙，变成圆柱状空隙，(见图 3-3-15)，于是 Coble 提出了一个十四面体模型。从图 3-3-16 可以清楚地看到十四面体的形成过程，每个十

四面体是由正八面体沿着它的顶点在边长$\frac{1}{3}$处截去一段而成，见图 3-3-16。每个十四面体有 6 个四边形和 8 个六边形的面，按体心立方的方式可以完全紧密地堆积在一起。每个边是 3 个晶粒的交界线，每个顶点是 4 个晶粒的相交点。

(2)以扩散为机理的烧结中期动力学研究

按照前面所建立的模型，烧结中期气孔是圆柱形的孔道，并处于三个晶粒相交的晶界线上。我们可以把圆柱形孔道做为空位源。空位从这里向晶粒界面中心迁移，质点则反向扩散使坯体进一步致密化。假设，空位从圆柱形空隙向晶粒界面扩散是放射状的，(如图 3-3-17 所示)。这过程可与一个圆柱状电热体自中心向周围散热过程类似。因此，在单位圆柱体长度的空位扩散流$\frac{J}{l}$可用下式表示：

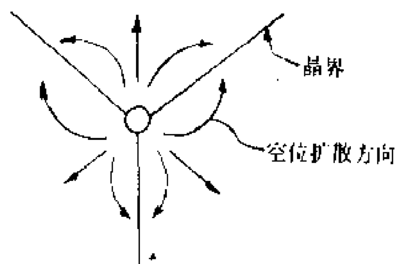


图 3-3-17

$$\frac{J}{l} = 4\pi D_V\delta^3\Delta C \qquad (3\text{-}3\text{-}45)$$

式中：δ^3——空位体积；D_V——空位扩散系数；ΔC——空位浓度差；l——圆柱形空隙的长度。

为了简化，假设 $l=2\rho$，ρ 为圆柱体的半径。考虑到从空位源出发的每一股空位扩散流可能分岔提供了有效的扩散面积，因此增加一个因子 2。于是：

$$\frac{J}{l} = \frac{J}{2\rho} = 2 \times 4\pi D_V\delta^3\Delta C \qquad (3\text{-}3\text{-}46)$$

由于每个十四面体有 36 个棱，表明有 36 个管状空隙，而每个棱是被 3 个十四面体所共有，所以每单位时间内，每个十四面体中空位的体积扩散流为：

$$\frac{dV}{dt} = \frac{36}{3}J = 192\pi D_V\delta^3\rho\Delta C \qquad (3\text{-}3\text{-}47)$$

考虑到

$$\Delta C = \frac{\gamma\delta^3}{KT}\frac{1}{\rho}C_0 \quad ; \quad D_{自} = \delta^3 D_V C_0$$

于是：

$$\frac{dV}{dt} = 192\pi D_{自}\,\delta^3\gamma/KT$$

两边积分：

$$\int_V^0 dv = \int_t^{t_F} \frac{192\pi D_{自}\,\delta^3\gamma}{KT}dt \qquad (3\text{-}3\text{-}48)$$

(3-3-48)式的物理意义是：当空隙体积从 V 变到 0 时表明烧结结束，烧结时间相应地应从 t 开始积到空隙完全消失的时间 t_F。等式右边积分结果表明等于每个十四面体所属空隙的体积。若用 p_c 表示空隙率，则：

$$p_c = \frac{\text{每个十四面体所属空隙的体积}}{\text{十四面体体积}}$$

$$= \frac{\frac{192\pi D_{自}\,\delta^3\gamma}{KT}(t_F - t)}{8\sqrt{2}\,l^3} = \frac{17\pi D_{自}\,\delta^3\gamma}{KTl^3}(t_F - t) \qquad (3\text{-}3\text{-}49)$$

式(3-3-49)中 t_F 是为空隙完全消失所需的时间，t 是变量。当烧结时间 t 愈长，愈接近 t_F，则 $t_F - t$ 之差愈小，气孔率 p_c 也愈小。这一方程在以下几种情况出现后，将不能用，即有不正常晶粒生

长发生、气孔变得完全孤立或存在有界面扩散机制时。

(3)以扩散为机理的烧结末期动力学研究

在这一阶段，坯体中多数空隙已成为孤立的闭气孔。从十四面体模型看，空隙从连通转变为孤立闭口气孔的过程，可以看作是相邻的3个(或4个)圆柱形空隙向顶点收缩成为闭口气孔，这些气孔将分布在十四面体的24个顶点处。根据这一模型，Coble导出了后期烧结动力学公式。

设孤立气孔半径为ρ，并考虑到每个气孔是分属于4个十四面体。从几何关系可以求出每个十四面体中的气孔体积V。

$$V = \frac{4}{3}\pi\rho^3 \times 24 \div 4 = 8\pi\rho^3$$

$$p_c = \frac{8\pi\rho^3}{8\sqrt{2}l^3} = \frac{\pi\rho^3}{\sqrt{2}l^3}$$

$$\frac{J}{\rho} = 2 \times 4\pi D_V\delta^3\Delta C$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{24}{4}J = 48\pi D_V\delta^3\Delta C\rho = \frac{48\pi D_{自}\,\gamma\delta^3}{KT}$$

$$-V = \frac{48\pi D_{自}\,\gamma\delta^3}{KT}(t_f - t)$$

$$p_c = \frac{\dfrac{48\pi D_{自}\,\gamma\delta^3}{KT}(t_f - t)}{8\sqrt{2}l^3} = \frac{6\pi D_{自}\,\gamma\delta^3}{\sqrt{2}KTl^3}(t_f - t) \qquad (3\text{-}3\text{-}50)$$

此结果表明，中期和后期烧结过程并没有显著的差异，当温度和颗粒尺寸不变时，气孔率随烧结时间而线性减少。这已有Al_2O_3陶瓷烧结实验证明了。

(4)以粘滞流动为机理的烧结后期动力学研究

以粘滞流动为机理的烧结系统，经过一段时间烧结后形成了一个含有许多闭口气孔的烧结体，这标志着已进入了烧结后期。由于表面张力的作用，在未达平衡之前，每个孔隙相当于外部有一个正压强$\frac{2\gamma}{\rho}$作用于它，这正是闭口气孔逐渐变小的推动力。设d'是相对密度(即体积密度除以真密度)，n是单位体积的孔隙数目，它和孔隙大小及相对密度有如下关系：

$$n\frac{4\pi\rho^3}{3} = \frac{1-d'}{d'} \qquad (3\text{-}3\text{-}51)$$

对此式可这样理解：

$n\frac{4}{3}\pi\rho^3$表示了单位固体体积中的孔隙体积。等式右边，根据定义$d' = \frac{体积密度}{真密度}$，假设体积密度$=\frac{m'}{V}$，真密度$=\frac{m}{V}$。显然$m-m'$表示了与气孔同体积的物质量。于是：

$$\frac{1-d'}{d'} = \frac{1-\dfrac{m'/V}{m/V}}{\dfrac{m'/V}{m/V}} = \frac{m-m'}{m'} = \frac{(m-m')\Big/\dfrac{m}{V}}{m'\Big/\dfrac{m}{V}} = \frac{孔隙体积}{单位固体体积}。$$

将(3-3-51)式变形得到：

$$n^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{1-d'}{d'}\right)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\frac{1}{\rho} \qquad (3\text{-}3\text{-}52)$$

用近似方法可得出相对密度变化速率

$$\frac{\mathrm{d}d'}{\mathrm{d}t}=\frac{3}{2}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}}n^{\frac{1}{3}}\frac{\gamma}{\eta}(1-d')^{\frac{2}{3}}d'^{\frac{1}{3}} \qquad (3\text{-}3\text{-}53)$$

将(3-3-52)式代入(3-3-53)式，并取 $0.41r=\rho$ 可得

$$\frac{\mathrm{d}d'}{\mathrm{d}t}=\frac{3\gamma}{2r\eta}(1-d') \qquad (3\text{-}3\text{-}54)$$

式中：r——起始颗粒半径。

式(3-3-54)表明，粘度越小，物料的粒度越细，烧结得越快。

我们对几种主要传质机制及动力学过程分别进行了比较详细地讨论。应该认识到在许多实际烧结系统中，虽然有时是某一种传质机制在起主导作用，但也有是几种机制同时起作用，并相互影响。有时环境条件改变，传质方式也随之变化。这些都是在应用上述理论分析实际问题应注意的地方。

第四节　烧结与陶瓷显微结构的形成

陶瓷显微结构所包含的内容是很多的，若仅从晶粒大小、气孔和晶界三方面来考虑，它们的形成过程是更多地与烧结过程紧密联系。在烧结过程中，细小的颗粒之间首先形成晶界。在表面自由焓的驱动下，物质通过不同的扩散途径和机理向气孔部位充填，逐步减少气孔所占的体积，扩大晶界的面积，使坯体或材料致密化。在这相当长的过程中，连通的气孔不断缩小，两颗粒之间的晶界与相邻的晶界相遇，形成晶界网络，晶界移动，晶粒逐步长大。其结果是气孔缩小，致密化的进程向前推进，直至气孔相互不再连通，成为孤立的气孔分布于几个晶粒相交的位置上。一般到这时坯体的密度为理论密度的90%以上。此后进入到烧结末期，孤立的气孔扩散到晶界上消除，或者说晶界上的物质继续向气孔扩散充填，使致密化继续进行；同时晶粒继续均匀长大，若气孔能随晶界一起移动，则气孔就有可能完全排除，得到完全致密的多晶陶瓷材料。此后，如继续在高温下烧结，就是单纯的晶界移动，晶粒长大过程了。在烧结末期的晶粒长大过程中，也很可能出现气孔迁移速率显著低于晶界迁移速率的现象，这时气孔脱开晶界，它就被包到晶粒内去了。这样物质扩散路程加长，扩散速率减低等因素，使气孔的进一步缩小和排除变得几乎不可能继续进行。在这种情况下的进一步烧结，虽然晶粒尺寸还会不断长大，却很难使致密度有所提高。有时反而出现少数晶粒的不正常长大现象，使残留小气孔更多地包到大晶粒里去，这种陶瓷的显微结构是不受欢迎的。

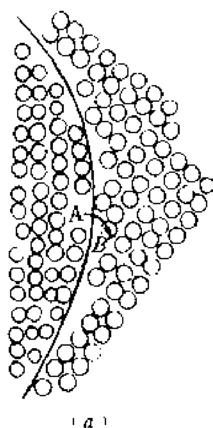
一、晶粒大小

从普遍的情况看，烧结后的陶瓷的晶粒平均尺寸要比起始晶粒大。起始晶粒尺寸是由原料制备工艺决定的，现在要讨论的问题是，在同样大小的起始颗粒前提下，通过烧结，晶粒的平均尺寸还可能不同。显然，决定晶粒平均尺寸的主要是烧结中后期的晶粒长大过程。什么是晶粒长大？是指在热处理过程中，无应变或几乎无应变的材料中平均颗粒尺寸连续增长的过程，不引起颗粒尺寸分布的变化。晶粒长大是烧结中后期必然要出现的过程，它对致密化的贡献不大，但也不能认为完全无关。

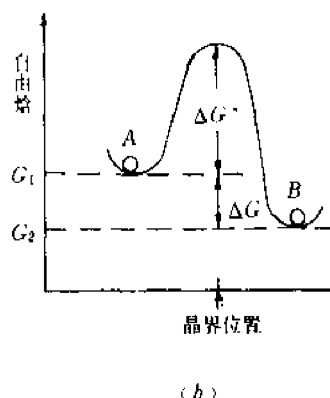
要控制晶粒大小，必须弄清晶粒长大的机制。而晶粒长大的机制就是要直接地或间接地搞清楚晶界移动的速率控制过程是什么？这通常需要我们把动力学研究和显微结构的直接观察结合起来，下面分五种情况来讨论。

(1)单相体系

对于一个纯净的单相体系来说，晶粒长大，意味着原子从晶界的一边扩散到晶界另一边（见图 3-3-18），使一部分晶粒缩小，另一部分晶粒长大。晶粒数逐步减少，平均晶粒尺寸不断增加。原子扩散的驱动力是晶界曲面两的压强差。从图 3-3-18(*a*)看，由于界面曲率的不同，左边晶粒是正曲率，压强大；右边晶粒是负曲率，在强小。界面两边产生了一个化学位梯度，驱动左边晶粒中的原子往右边晶粒跃迁。这就是说，晶粒界面是向其曲率中心迁移。在保温的情况下，晶粒长大与时间关系可以这样考虑。从图 3-3-14(*c*)看到对每一晶粒，其边的曲率半径是直接和粒子直径 D 成比例的。也就是说起始颗粒愈小，曲率半径也愈小，往外凸的愈厉害，越容易被别的颗粒合并掉，整个体系平均粒径增长速度就越快。所以，可以认为晶粒长大速率是和晶粒尺寸成反比：



(*a*)



(*b*)

图 3-3-18

$$\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t} = \frac{K}{D}$$

$$\int_{D_0}^{D} D\mathrm{d}D = \int_0^t K\mathrm{d}t$$

式中：D_0——时间为零时的晶粒直径，K——与温度有关的常数。

上式积分可得：

$$D^2 - D_0^2 = (2K)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \tag{3-3-45}$$

若以 $\log D$ 对 $\log t$ 作图，应得到斜率为 $\frac{1}{2}$ 的直线。实验结果通常偏小，例如一些氧化物陶瓷斜率接近 $\frac{1}{3}$。这原因主要是二方面。第一，是起始颗粒都比较接近，吞并和被吞并现象不容易普遍发生；第二，是正常晶粒长大常受到晶界上杂质、分凝的溶质、气孔等阻碍。

当温度变化时，晶界移动速率也要变化，晶界移动速率是由原子跃过界面的速率所决定的。根据图 3-3-18(*b*)，从左边跃迁到右边的跃迁频率为：

$$f_{AB} = f_r \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)$$

反向跃迁频率为

$$f_{BA} = f_r \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G}{RT}\right)$$

式中：f_r——某一温度下原子的振动频率。

令原子每次有效的跃迁距离为 λ，则晶粒长大速率为

$$\begin{aligned} u &= \lambda(f_{AB} - f_{BA}) \\ &= f_r \lambda \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)\left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right] \end{aligned}$$

由于 $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \cdots$，所以 $1 - e^x \approx 1 - (1 + x) = -x$，按此数学处理，上式为：

$$u = f_r \lambda \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

考虑到 $\Delta G=V\cdot\gamma\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)$，则有：

$$u=f_r\lambda\frac{\gamma V}{RT}\exp\frac{\Delta S^*}{R}\exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right)\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)$$

可以证明 $f_r=\frac{RT}{Nh}$，其中 h 为普朗克常数，N 为阿伏加德罗常数。于是有

$$u=\frac{\lambda\gamma V}{Nh}\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)\exp\frac{\Delta S^*}{R}\exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \tag{3-3-56}$$

此式说明，晶粒长大速率随温度呈指数律增加，表明陶瓷烧成达到这时，温度控制是很重要的。为了获得细晶粒，我们不能随便提高烧成温度。

(2)单相固溶体系

当杂质或有意的添加物固溶于基质中成为单相固溶体系，由于溶质离子在尺寸或电价上的差异，它将更倾向于在晶界有较高的浓度。这种固溶杂质在晶界富集的现象(即所谓界面偏析或界面分凝)对晶界运动产生一定的牵制作用，通常称为杂质牵制效应。

对牵制效应的分析和实验观察表明，在多数情况下它使晶界的迁移速率降低，并可以对防止出现不正常晶粒长大现象起一定作用。

(3)存在有二相物质的晶界体系

当在晶界上有第二相包裹物存在时，它们对晶界的移动产生钉扎作用，晶界移动时遇到第二相包裹物(如图 3-3-19)。为了通过它，界面能就被降低，降低的量正比于包裹物的横截面积。通过障碍以后，弥补界面又要付出能量，结果，界面继续前进能力减弱，界面变得平直。当晶界前进的驱动力和第二相物质所造成的阻力相当时，晶界移动即告停止，坯体的晶粒尺寸达到一种稳定状态。晶粒尺寸由于惰性第二相物质的存在而能够稳定下来，是引起人们重视的现象。有人曾在陶瓷系统中加入铂的细颗粒而使之形成稳定而细小的晶粒尺寸分布，达到了预期效果。

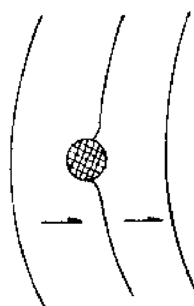


图 3-3-19 晶界通过第二相包裹物时的形状变化

(4)存在可移动的二相质点的晶界体系

在晶界上有气孔存在的体系，对陶瓷材料的晶粒长大是最常遇到，也是最重要的问题。气孔和晶界可以相互作用，可以移动；有时晶界移动受气孔移动速率所控制。为了得到致密的显微结构，使气孔尽可能地排除，重要的是分析在什么条件下，气孔可以和晶界一起运动，而不互相脱离。在烧结中期开始阶段，晶界上气孔数目很多，气孔牵制了晶界的移动。此时，晶界移动速度 v_b 取决于界面气孔的迁移率 B_p、气孔数量 N 和晶界移动的驱动力 F_b，即

$$v_b=F_bB_p/N \tag{3-3-57}$$

烧结中后期，温度控制适当，可以出现 $v_b=v_p$ 即晶界带动气孔以正常速率移动，使气孔保持在晶界上，气孔可以利用晶界作为空位传递的快速通道逐步减少以至消失。若温度控制不当，比如温度过高，由于晶界移动速度随温度呈指数增加，必然导致 $v_b\gg v_p$。晶界越过气孔，气孔包入晶粒内部，则进一步的排除将变得十分困难，所以气孔迁移速率控制的晶界运动的情况是人们所关心的问题。气孔向前运动通常有三种方式。第一，依赖于表面扩散把表面前的物质迁移到后表面(见图 3-3-20)而得以实现。第二，气孔向前运动依赖于物质通过晶格扩散。第三，依赖于物质的气相传递。

(5)含有连续第二相的体系

当烧结时出现了液相，它和晶相的润湿性能很好。在高温下形成为复盖于晶粒上的液膜，

在晶界上出现一个连续的第二相薄膜网络，这就是所谓含有连续第二相的体系。

在有连续液相存在的条件下的晶粒长大，其驱动力来源于液相两边晶界曲率不同所造成的化学位梯度，小晶粒表面的原子通过液相扩散到大晶粒上使之长大。对于总液相量恒定的情况，晶粒长大规律和单相固溶体的情况相似。

以上五方面的分析可以看到影响晶粒生长的因素是复杂的。即使没有进行详细的动力学讨论，我们已能够理解，要得到细晶粒的陶瓷显微结构应该采取一些什么措施。

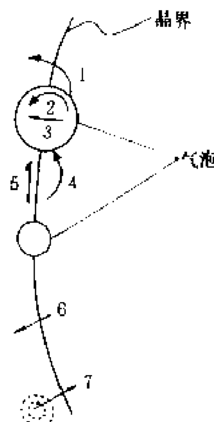


图 3-3-20

1. 气孔靠晶格扩散迁移；
2. 气孔靠表面扩散迁移；
3. 气孔靠物质的气相传递迁移；
4. 气孔聚合靠晶格扩散；
5. 气孔聚合靠晶界扩散；
6. 单相晶界的本征迁移；
7. 存在杂质牵制的晶界移动

二、气孔

气孔，是陶瓷显微结构的重要组成部分。在许多近代技术中需要用多孔陶瓷，例如，用多孔陶瓷做催化剂载体，在海水淡化技术中，做为反渗透膜的骨架材料等等。对于这类陶瓷的气孔，不仅要求分布均匀，而且尺寸要求也是比较严格的。在某些反渗透技术中要求多孔陶瓷中的孔径达 $D=0.4\mathrm{um}$。要人为地在陶瓷中产生较多气孔的方法是很多的，如可加入可燃性加入物、泡沫剂等，也可加入碳酸盐等，借助化学反应使制品获得气孔。但要有效地控制气孔尺寸并均匀分布，仍需要进行大量的研究工作。

另一方面，若要获得高强度的陶瓷材料或半透明的陶瓷材料等，则要求气孔愈少愈好，气孔如何才能排除干净，也是当前的一个重要研究领域。从目前的研究状况看，主要是从以下四个方面考虑。

第一，减少原始的气孔率，加速烧结过程中气孔的填充速率。减小原始颗粒尺寸，成型时尽可能压的密实，是减少原始气孔率的有效办法。加速晶格扩散和晶界扩散是提高对气孔填充速率的关键。快速升温，提高烧结温度是加速晶格扩散和晶界扩散，减少表面扩散的有效措施。但高的烧结温度必然导致烧结中，后期晶粒长大速率，晶界移动速度过快对气孔的排除也不利。所以，高烧结温度往往与短周期要密切配合。

第二，减缓晶界迁移速度 V_b，保持 $V_b=V_p$，即晶界和气泡不分离。加入适当的添加剂，不仅可有效地降低 V_b，有的还可加速晶格扩散。但是，对加添加剂的问题到目前为止还是半经验式的。一个效果良好的添加剂获得之后，往往要经过多年大量的工作才逐步搞清楚其机理。例如在 Al_2O_3 中添加 MgO 可以促进 Al_2O_3 的烧结，并达到理论密度，这是早已为人们所知道的，但弄清其机理前后用了 15 年之多。最初是 1961 年 R. L. Coble 用添加 MgO 的方法得到半透明的 Al_2O_3 瓷，成功地用作高压钠灯的灯管材料。Coble 认为其机理是 MgO 溶解于 Al_2O_3 中，提高了控制扩散过程的离子缺陷浓度，从而促进了烧结致密化。此后，R. J. Jorgen sen 等人经研究提出是 MgO 固溶在 Al_2O_3 中，并在晶界富集抑制了晶粒长大，致使气泡能充分排除。1973 年 A. Mocellin 等人提出 MgO 对晶粒长大的抑制作用，来源于二相物质在晶界上的钉扎效应。直到 1975 年 J. G. J. Peelem 才比较好地把这个问题说清楚。他的结果表明不论添加少量或较多的 MgO 都可促进 Al_2O_3 的致密化，但机理不一样。在固溶极限以下（1903K 约 500ppm）主要是由于提高了点缺陷的浓度，加速 Al^{3+} 的晶格扩散。而当 MgO 的添加量增加，超过固溶极限以上，则第二相在晶界上的钉扎就发生了作用。至于 MgO 究竟是怎样促进了晶格扩散，仍不是十分清楚。可能是由于 Mg^{2+} 占据了 Al^{3+} 的位置，促进了间隙 Al^{3+} 离子增加。因此，添加 MgO 后可

能由于间隙机理，促进了 Al^{3+} 离子的扩散。以上例子说明，要真正弄清一个添加剂促进烧结的机理是相当复杂的，目前，在理论上还很难制订有效的指导原则。

第三，防止不正常晶粒长大。不正常晶粒长大，又称二次再结晶。二次是对初次而言，所谓初次再结晶是在已发生塑性形变的基质中出现新生的无应变晶粒的成核和长大过程。基质的塑性变形所储存的能量是初次再结晶的推动力。初次再结晶在金属热处理加工中比较重要。无机非金属材料热加工过程中塑性变形小，初次再结晶常不做详细讨论。二次再结晶是少数尺寸较大的晶粒，存在较多凹晶界面，晶界向外移动的能量很大，往往在烧结后期，晶粒长大已经要稳定下来的时候，这部分晶粒冲破周围已达到的平衡局面，越过杂质或气孔并将周围邻近的均匀基质晶粒吞并，迅速长大成更大的晶粒，直到大晶粒碰头为止。控制陶瓷材料显微结构的重要内容之一，就是要防止不正常晶粒长大。因为不正常晶粒长大所构成的显微结构对各类性能都不利。其中之一就是把大量气孔包入晶粒内，致使进一步致密化难以进行。要防止不正常晶粒长大首先是原始颗粒尺寸分布要均匀，若颗粒大小相差悬殊就等于预先为不正常晶粒长大制造了条件。其次，烧结温度低，烧结时间拖长给晶界上气孔有合并长大的机会。晶界迁移速率 v_b 随晶粒尺寸长大的变化不大，而气孔的迁移速度 v_p 则显著地依赖于气孔尺寸。所以当晶粒长大气孔也随着长大的情况下，到一定程度 v_b 将超过 v_p，这时晶界即脱开气孔，把气孔留在后面，常常就要产生不正常晶粒长大。所以提高烧结温度、缩短周期、加适当添加剂加速气孔填充速度、减小 v_b 等都是防止不正常晶粒长大的有效措施。

第四，采用热压烧结的方法，在烧结过程中加上一定的外加压力称为热压烧结。在一般的烧结中，烧结末期闭口气孔在逐渐减小，显然气孔内的压力要有所增加。到一定程度会与表面张力引起的驱动力平衡，进一步的致密化就停顿下来，所以往往要残留一些闭口气孔。而热压烧结，由于施加了外力，致密化的驱动力就加大了。所以采用热压烧结，气孔可以达到完全排除，得到具有理论密度的陶瓷制品。关于热压烧结的机理和动力学的研究，还在不断发展。早期认为是以塑性流动机制为主，相应地导出了适合塑性流动的动力学公式。近年来关于 Si_3N_4 的热压烧结的研究，提出溶解-扩散-沉淀的机理。也有人通过对 CoO 热压烧结的研究指出，热压烧结和无压烧结，在对致密化贡献的原子迁移机制在本质上是相同的。热压烧结比起无压烧结的主要优点是致密化的驱动力有大的增加，而且对颗粒生长的驱动力则没有增加，这对得到理想显微结构是非常有利的。

三、晶界

前面的讨论仅仅涉及晶界的迁移速度问题，对晶界本身的性质及对材料性能的影响尚未提及。现已清楚，晶界本身就是显微结构的一个组成部分，对材料性能常常起着关键影响。例如目前做为高温下使用的工程陶瓷是由共价键材料(如 Si_3N_4)烧结而成。由于共价键的性质，高温扩散系数很小，很难烧结致密化。通常要加入一些添加剂(如 MgO)使之在高温下与 Si_3N_4 表面的 SiO_2 形成玻璃相，在热压条件下，通过液相扩散机制迅速致密化。这层晶界玻璃相虽然很薄($\approx$1nm)，但对 Si_3N_4 陶瓷在高温下使用影响颇大。若这层玻璃相在高温下粘度不高，那么高温强度明显下降。为了改善这种状况可以有以下三种措施：

第一，提高晶界玻璃相的粘度，以 Si_3N_4 陶瓷为例，用俄歇能谱分析法(AES)，对晶界区域的化学成分分析表明，原料中所含的 Ca 杂质更易于在晶界富集。而这类 CaO-MgO-SiO_2 系统玻璃的粘度，远低于 MgO-SiO_2 系玻璃的粘度，采用低 Ca 含量的高纯度 Si_3N_4 原料，可以明显提高晶界玻璃相的粘度，从而改善材料的高温性能。

第二，晶界相的结晶化。如果选用的添加剂，在高温热压时形成过渡型的玻璃相、帮助致密

化。然后在适当的温度下热处理，使晶界的玻璃相析出高熔点的晶相。如Si_3N_4陶瓷，近年来有人用Y_2O_3代替MgO，这样Y_2O_3-SiO_2-Si_3N_4在高温下形成玻璃相，促进烧结。然后经过热处理，使之析出晶相$Y_2O_3 \cdot Si_3N_4$，具有高熔点的黄长石结构$Y_2Si[Si_2O_3N_4]$，并可固溶许多杂质原子，从而大大改善了晶界的高温性质。

第三，晶界相与晶粒起作用，使晶界玻璃相消失。仍以Si_3N_4材料为例，近年来对以Si_3N_4为基础的Si-M-O-N系统进行了大量相平衡研究(其中M代表Al、Y、Li、Mg等元素)发现晶界的玻璃相，如果其组成选择适当，可以在热压后的热处理中，使之逐步固溶到晶粒里去。这样处在晶界的低熔玻璃相就基本消失，提高了材料的高温性能。

随着材料科学的发展，人们愈来愈深刻地认识到晶界是显微结构的一个重要组成部分，而通过改变晶界物相的办法，来提高陶瓷材料的某些性能也越来越受到人们的重视。

参考文献

〔1〕 M. M. RISTIC. *Sintering-new Developments*. Amsterdam-Oxford-New York, 1979.

〔2〕 G. C. Kuczynski. *Sintering Processes*. New York, 1979.

〔3〕 严东生. 硅酸盐学报, 9〔1〕64(1981).

〔4〕 D. A. Jefferson. 硅酸盐学报. 10〔1〕1(1982).

〔5〕 R. L. Coble. *Journal of Applied Physics* Vol32 number 5 1961.

〔6〕 G. C. Kuczynshi. *Sintering and Related Phenomena*. New York-London 1973.

习　题

1. 为什么说烧结过程是决定陶瓷显微结构形成的最后阶段，而且是关键阶段？

2. 为什么给烧结下一个完正和确切的定义是比较困难，通过学习你对烧结是如何理解的？

3. 烧结和烧成的区别是什么？

4. 试讨论气孔的来源，在烧成过程中如何逐渐排除？出现什么情况，气孔的排除就变的困难，为什么？如何防止？要采取什么措施，陶瓷体才能接近或达到理论密度？气孔的存在材料性质的作用是什么？

5. 陶瓷产品中最后的晶粒大小与什么有关？对宏观性质的影响是什么？如何才能控制好晶粒尺寸？

6. 根据已学过的知识，试判断当起始颗粒尺寸差别较大，且烧结过程中产生的液相较多时，传质机制应该是怎样的？

7. 液相烧结可能存在哪些传质机制？固相烧结可能存在哪些传质机制？

8. 什么是二次再结晶？为什么要防止？

9. 为什么说蒸发-凝聚和表面扩散对致密化过程没什么贡献？

10. 晶粒长大过程能促进致密化吗？能影响烧结速率吗？试说明之。

11. 一个氧化物粉末的表面自由焓是$10^{-4}J/cm^2$，烧结后晶界自由焓是$5.5\times10^{-5}J/cm^2$。若有一个$D=2\mu m$的粉末被烧结，假定烧结前是球形，烧结后是正十四面体(如图3-3-16)尚未晶粒长大，以六边形接触方向的两颗粒中心距比球形时缩短了10%，请计算有多少能量被释放？

12. 已知Al_2O_3的理论密度是$3.99g/cm^3$。有一块烧结Al_2O_3试样，欲知其烧结后达到的体积密度，可采取何种方法测定？若测出实际体积密度为$3.88g/cm^3$，试问气孔率为多少？

13. 设有粉料粒度为5μm，若经2h烧结后，$x/r=0.1$。若烧结至$x/r=0.2$，如果不考虑晶粒生长，试比较蒸发-凝聚、体积扩散、粘性流动传质各需多少时间？

14. 在 1773K MgO 正常晶粒长大期间，观察到晶体在 1h 内从 1μm 直径长大到 10μm。如已知晶界扩散能为 60×4.183kJ/mol，试预测在 1873K 下，4h 后晶粒的大小。你估计杂质对 MgO 晶粒生长速率会有什么影响？为什么？

15. 在 Al_2O_3 材料的烧结中，为什么氢气易促进致密化，而氮气妨碍致密化？

16. 试说明如何通过烧结实验应用各种烧结传质方式，测定下列物理常数：粘性系数、扩散系数、扩散激活能、饱和蒸气压。

17. 某一磁性氧化物材料被认为是遵循正常晶粒长大方程。当颗粒尺寸增大超过 1μm 的平均尺寸时，则磁性强度性质就变坏。烧结前的原始晶粒大小为 0.1μm，烧结 30min 使晶粒尺寸长大为原来的 3 倍。由于在同一窑炉中大坯件翘曲，生产车间主任打算增加烧结时间，你想推荐的最长时间是多长？

附录一 物理化学数据表

附表 1 各种能量单位之间的关系

单 位	焦 耳 (J)	大气压·升 (atm·l)	热化学卡 (cal_{th})	国际蒸气表卡 (cal)
焦 耳 J	1	9.86923×10^{-3}	0.239006	0.238846
大气压·升 atm·l	101.325	1	24.2173	24.2011
热化学卡 cal_{th}	4.184	4.12929×10^{-2}	1	0.999331
国际蒸气表卡 cal	4.1868	4.13205×10^{-2}	1.00067	1

注：气体常数：$R=8.314$ 焦耳·摩尔$^{-1}$·开$^{-1}$($J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$)$=1.987$ 卡·摩尔$^{-1}$·开$^{-1}$($cal\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$)
$=0.08206$ 大气压·升·摩尔$^{-1}$·开$^{-1}$($atm\cdot l\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$)。

附表 2 某些物质的基本热力学数据

物 质	$-\Delta H^\circ_{298K}$	$-\Delta G^\circ_{298K}$	S°_{298K}	$C_p=a+bT+c'T^{-2}+cT^2$				温度范围 (K)
				a	$b\times10^3$	$c'\times10^{-5}$	$c\times10^6$	
	($kJ\cdot mol^{-1}$)	($kJ\cdot mol^{-1}$)	($J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$)	($J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$)	($J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}$)	($J\cdot mol^{-1}\cdot K$)	($J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-3}$)	
Ag(s)	0.00	0.00	42.70	21.30	8.535	1.506	—	298～1234
AgCl(s)	127.03	109.66	96.11	62.26	4.184	−11.30	—	298～728
Ag_2CO_3(s)	81.17	12.24	167.4	79.37	108.16	—	—	298～450
Ag_2O(s)	30.57	0.84	121.71	59.33	40.80	−4.184	—	298～500
Al(s)	0.00	0.00	28.32	20.67	12.38	—	—	298～932
$AlCl_3$(s)	705.34	630.20	110.7	77.12	47.83	—	—	273～466
AlF_3(s)	1489.50	1410.01	66.53	72.26	45.86	−9.623	—	298～727
Al_2O_3(a)	1674.43	1674.43	50.99	114.77	12.80	−35.443	—	298～1800
As(s)	0.00	0.00	35.15	21.88	9.29	—	—	298～1090
As_2O_3(s)	652.70	576.66	122.7	35.02	203.3	—	—	273～548
B(s)	0.00	0.00	5.94	19.81	5.77	−9.21	—	298～1700
B_2O_3(s)	1272.77	1193.62	53.85	57.03	73.01	−14.06	—	298～723
Ba(a)	0.00	0.00	67.78	22.73	13.18	−0.28	—	298～643
$BaCl_2$(s)	859.39	809.57	123.6	71.13	13.97	—	—	298～1195
$BaCO_3$(s)	1216.29	1136.13	112.1	86.90	48.95	−11.97	—	298～1079
BaO(s)	553.54	523.74	70.29	53.30	4.35	−8.30	—	298～1270
Be(s)	0.00	0.00	9.54	19.00	8.58	−3.35	—	298～1556
BeO(无定形)	598.73	569.55	14.14	21.22	55.06	−8.68	−26.34	298～1000
Bi(s)	0.00	0.00	56.53	22.93	10.13	—	—	298～545
Bi_2O_3(a)	574.04	493.84	151.5	103.5	33.47	—	—	298～800
Br_2(g)	−30.91	−3.166	245.3	37.46	0.46	—	—	298～2000
Br_2(l)	0.00	0.00	152.2	71.55	—	—	—	273～334
C 石墨	0.00	0.00	5.74	17.16	4.27	−8.79	—	298～2300
C 金刚石	−1.90	−2.901	2.38	9.12	13.22	−6.20	—	298～1200
C_2H_2(g)	−226.73	−20.923	200.8	43.63	31.65	−7.51	−6.31	298～2000
C_2H_4(g)	−52.47	−68.407	219.2	32.63	59.83	—	—	298～1200
CH_4(g)	74.81	50.749	186.3	12.54	76.69	1.45	−18.00	298～2000

续附表 2

物质	$-\Delta H^\circ_{298K}$ (kJ·mol^{-1})	$-\Delta G^\circ_{298K}$ (kJ·mol^{-1})	S°_{298K} (J·mol^{-1}·K^{-1})	$C_p=a+bT+c'T^{-2}+cT^2$: a (J·mol^{-1}·K^{-1})	$b\times10^3$ (J·mol^{-1}·K^{-2})	$c'\times10^{-5}$ (J·mol^{-1}·K)	$c\times10^6$ (J·mol^{-1}·K^{-3})	温度范围 (K)
C_6H_6(l)	−49.03	−124.15	173.2	136.1	—	—	—	298～沸点
C_2H_5OH(l)	277.61	174.77	160.71	111.4	—	—	—	298～沸点
CO(g)	110.5	137.12	197.6	28.41	4.10	−0.46	—	298～2500
CO_2(g)	393.52	394.39	213.7	44.14	9.04	−8.54	—	298～2500
$COCl_2$(g)	220.08	205.73	283.7	65.01	18.17	−11.14	−4.98	298～2000
Ca(s)	0.00	0.00	41.63	21.92	14.64	—	—	298～737
CaC_2(s)	59.41	64.53	70.29	68.62	11.88	−8.66	—	298～720
$CaCl_2$(s)	800.82	755.87	113.8	71.88	12.72	−2.51	—	605～1045
$CaCO_3$(方解石)	1206.87	1127.32	88.00	104.5	21.92	−25.94	—	298～1200
CaF_2(s)	1221.21	1166.88	68.87	59.83	30.46	1.37	—	298～1424
CaO(s)	634.29	603.03	39.75	49.62	4.52	−6.95	—	298～2888
$Ca(OH)_2$(s)	986.09	898.53	83.39	105.3	11.95	−18.97	—	298～1000
CaS(s)	476.14	471.05	56.48	42.68	15.90	—	—	273～1000
$CaSiO_3$(s)	1584.06	1559.03	82.01	111.5	15.06	27.28	—	298～1463
Ca_2SiO_4(s)	2255.08	2136.47	120.5	113.6	82.01	—	—	298～948
$CaSO_4$(s)	1432.60	1334.34	106.7	70.21	98.74	—	—	298～1400
$Ca_3(PO_4)_2$(s)	4137.55	3912.56	236.0	201.8	166.0	−20.92	—	298～1000
$CaCO_3\cdot MgCO_3$(s)	2326.30	2152.59	118.0	155.5	89.50	−21.59	—	—
Cd(s)	0.00	0.00	51.46	22.22	12.30	—	—	298～594
$CdCl_2$(s)	391.62	344.25	115.5	66.94	32.22	—	—	298～841
CdO(s)	255.64	226.03	54.81	40.38	8.70	—	—	298～1200
CdS(s)	149.36	145.09	69.04	53.97	3.77	—	—	298～1300
Cl_2(g)	0.00	0.00	223.01	36.90	0.25	−2.85	—	298～3000
Co(s)	0.00	0.00	30.04	19.83	16.74	—	—	298～700
CoO(s)	238.91	215.18	52.93	48.28	8.54	1.67	—	298～1800
Cr(s)	0.00	0.00	23.77	19.79	12.84	−0.259	—	298～2176
$CrCl_2$(s)	405.85	360.67	115.3	63.72	22.18	—	—	298～1088
Cr_2O_3(s)	1129.68	1046.05	81.17	119.37	9.20	−15.65	—	298～1800
Cu(s)	0.00	0.00	33.35	22.64	6.28	—	—	298～1357
$CuSO_4$(s)	769.98	663.87	109.2	73.41	152.9	−12.31	−71.59	298～1078
CuO(s)	155.85	120.85	42.59	43.83	16.77	−5.38	—	298～1359
CuS(s)	48.53	48.51	66.53	44.35	11.05	—	—	273～1273
Cu_2O(s)	170.29	147.56	92.93	56.57	29.29	—	—	298～1509
Cu_2S	79.50	86.14	120.9	81.59	—	—	—	298～376
F_2(g)	0.00	0.00	203.3	34.69	1.84	−3.35	—	298～2000
Fe(α)	0.00	0.00	27.15	17.49	24.77	—	—	273～1033
$FeCl_2$(s)	342.25	303.49	120.1	79.25	8.70	−4.90	—	298～950
$FeCl_3$(s)	399.40	334.03	142.3	62.34	115.1	—	—	298～577
$FeCO_3$(s)	740.57	667.69	95.88	48.66	112.1	—	—	298～800
FeS(α)	95.40	97.87	67.36	21.72	110.5	—	—	298～411
FeS(β)	86.15	96.14	92.59	72.80	—	—	—	411～598
FeS_2(s)	177.40	166.96	52.93	74.81	5.52	−12.76		298～1000
FeSi(s)	78.66	83.14	62.24	44.85	17.99	—	—	298～903
$FeTiO_3$(s)	1246.41	1165.09	105.9	116.6	18.24	−20.04	—	298～1743
FeO(s)	272.04	251.50	60.75	50.80	8.614	−3.309	—	298～1650

续附表 2

物质	$-\Delta H^\circ_{298K}$	$-\Delta G^\circ_{298K}$	S°_{298K}	$C_p=a+bT+c'T^{-2}+cT^2$				温度范围 (K)
				a	$b\times10^3$	$c'\times10^{-5}$	$c\times10^5$	
	(kJ·mol^{-1})	(kJ·mol^{-1})	(J·mol^{-1}·K^{-1})	(J·mol^{-1}·K^{-1})	(J·mol^{-1}·K^{-2})	(J·mol^{-1}·K)	(J·mol^{-1}·K^{-3})	
$Fe_2O_3(s)$	825.50	743.72	87.44	98.28	77.82	−14.85	—	298~953
$Fe_3O_4(s)$	1118.38	1015.53	146.4	86.27	208.9	—	—	298~866
$Fe_2SiO_3(s)$	1479.88	1379.16	145.2	152.8	39.16	−28.03	—	298~1493
$Fe_3C(s)$	−22.59	−18.39	101.3	82.17	83.68	—	—	273~463
$Ga(s)$	0.00	0.00	40.88	25.90	—	—	—	298~303
$Ge(s)$	0.00	0.00	31.17	25.02	3.43	−2.34	—	298~1213
$H_2(g)$	0.00	0.00	130.6	27.28	3.26	0.502	—	298~3000
$HCl(g)$	92.31	95.23	186.6	26.53	4.60	2.59	—	298~2000
$HCl(l)$	167.44	131.17	55.26	—	—	—	—	—
$HF(g)$	268.6	270.7	173.51	26.9	3.43	—	—	273~2000
$H_2O(g)$	242.46	229.24	188.7	30.00	10.71	0.33	—	298~2500
$H_2O(l)$	285.84	237.25	70.08	75.44	—	—	—	273~373
$H_2S(g)$	20.50	33.37	205.7	29.37	15.40	—	—	298~1800
$Hg(l)$	0.00	0.00	76.02	30.38	−11.46	10.15	—	298~630
$Hg_2Cl_2(s)$	264.85	210.48	192.5	99.11	23.22	−3.64	—	298~655
$HgCl_2(s)$	230.12	184.07	144.5	69.99	20.28	−1.89	—	298~550
$I_2(s)$	0.00	0.00	116.14	−50.64	246.91	27.974	—	298~387
$I_2(g)$	−62.42	−19.37	260.6	37.40	0.569	−0.619	—	298~2000
$In(s)$	0.00	0.00	57.82	21.51	17.57	—	—	298~249
$K(s)$	0.00	0.00	71.92	7.84	17.19	—	—	298~336
$KCl(s)$	436.68	406.62	82.55	40.02	25.47	3.65	—	298~1044
$La(s)$	0.00	0.00	56.90	25.82	6.69	—	—	298~1141
$Li(s)$	0.00	0.00	29.08	13.94	34.36	—	—	298~454
$LiCl(s)$	408.27	384.05	59.30	41.42	23.40	—	—	298~883
$LiCO_3(s)$	1215.6	1132.4	90.374	15.98	178.65	—	—	298~993
$Li_2O(s)$	597.48	561.5	38.1	60.83	25.44	−35.06	—	298~993
$Mg(s)$	0.00	0.00	32.68	22.30	10.25	−0.43	—	298~923
$MgCO_3(s)$	1096.21	1012.68	65.69	77.91	57.74	−17.41	—	298~750
$MgCl_2(s)$	641.41	591.90	89.54	79.08	5.94	−8.62	—	298~987
$MgO(s)$	601.24	568.98	26.94	48.98	3.14	−11.44	—	298~3098
$MgSiO_3(s)$	1548.92	1462.12	67.78	92.25	32.90	−17.88	—	298~903
$Mn(s)$	0.00	0.00	32.01	23.85	14.14	−1.57	—	298~990
$MnCO_3(s)$	894.96	817.62	85.77	92.01	38.91	−19.62	—	298~700
$MnCl_2(s)$	482.00	441.23	118.20	75.48	13.22	−5.73	—	298~923
$MnO(s)$	384.93	362.67	59.83	46.48	8.12	−3.68	—	298~1800
$MnO_2(s)$	520.07	465.26	53.14	69.45	10.21	−16.23	—	298~523
$Mo(s)$	0.00	0.00	28.58	21.71	6.94	—	—	298~2890
$MoO_3(s)$	745.17	668.19	77.82	75.19	32.64	−8.79	—	298~1068
$N_2(g)$	0.00	0.00	191.50	27.87	4.268	—	—	298~2500
$NH_3(g)$	46.19	16.58	192.3	29.75	25.10	−1.55	—	298~1800
$NH_4Cl(s)$	314.55	203.25	94.98	38.87	160.2	—	—	298~458
$NO(g)$	−90.29	−86.77	210.66	27.58	7.44	−0.15	−1.43	298~3000
$NO_2(g)$	−33.10	−51.24	239.91	35.69	22.91	−4.70	−6.33	298~1500
$N_2O_4(g)$	−9.079	−97.69	304.26	128.32	1.60	−128.6	21.78	298~3000

续附表 2

物质	$-\Delta H^\circ_{298K}$ (kJ·mol⁻¹)	$-\Delta G^\circ_{298K}$ (kJ·mol⁻¹)	S°_{298K} (J·mol⁻¹·K⁻¹)	$C_p=a+bT+c'T^{-2}+cT^2$: a (J·mol⁻¹·K⁻¹)	$b\times10^3$ (J·mol⁻¹·K⁻²)	$c'\times10^{-5}$ (J·mol⁻¹·K)	$c\times10^6$ (J·mol⁻¹·K⁻³)	温度范围 (K)
Na(s)	0.00	0.00	51.17	14.79	—	—	—	298～371
NaCl(s)	411.12	384.14	72.13	45.94	16.32	—	—	298～1074
NaOH(s)	428.02	381.96	64.43	71.76	−110.9	—	235.8	298～568
Na_2CO_3(s)	1130.77	1046.27	138.78	11.02	244.40	24.49	—	298～723
Na_2O(s)	417.98	279.30	75.06	66.22	43.87	−8.13	−14.09	298～1023
Na_2SO_4(s)	1387.20	1269.57	149.62	82.32	154.4	—	—	298～522
Na_2SiO_3(s)	1561.43	1437.02	113.76	130.29	40.17	−27.07	—	298～1362
Na_3AlF_6(s)	3305.36	3140.50	238.49	172.27	158.5	—	—	298～834
Nb(s)	0.00	0.00	36.40	23.72	2.89	—	—	298～2740
Nb_2O_5(s)	1902.04	1768.50	137.24	154.39	21.42	−25.52	—	298～1785
Ni(s)	0.00	0.00	29.88	32.64	−1.80	−5.59	—	298～630
$NiCl_2$(s)	305.43	258.98	97.70	73.22	13.22	−4.98	—	298～1303
NiO(s)	248.58	220.47	38.07	50.17	157.23	16.28	—	298～525
NiS(s)	92.88	94.54	67.36	38.70	53.56	—	—	298～600
O_2(g)	0.00	0.00	205.04	29.96	4.184	−1.67	—	298～3000
P(黄)	−17.45	−12.01	41.09	19.12	15.82	—	—	298～317
P(赤)	0.00	0.00	22.80	16.95	14.89	—	—	298～870
P_4(g)	−128.74	—	279.90	81.85	0.68	−13.44	—	298～2000
P_2O_5(s)	1548.08	1422.26	135.98	—	—	—	—	—
Pb(s)	0.00	0.00	64.81	23.55	9.74	—	—	298～601
PbO(s)	219.28	188.87	65.27	41.46	15.33	—	—	298～762
PbO_2(s)	270.08	212.48	76.57	53.14	32.64	—	—	298～1000
PbS(s)	100.42	98.78	91.21	46.43	10.26	—	—	298～1387
$PbSO_4$(s)	918.39	811.62	148.53	45.86	129.70	15.57	—	298～1139
Rb(s)	0.00	0.00	75.73	13.68	57.66	—	—	298～312
S(斜方)	0.00	0.00	31.92	14.98	26.11	—	—	298～369
S(单斜)	−2.07	−0.249	38.03	14.90	29.12	—	—	369～388
S(g)	−278.99	−238.50	167.78	21.92	−0.46	1.86	—	298～2000
S_2(g)	−129.03	−72.40	228.07	35.73	1.17	−3.31	—	298～2000
SO_2(g)	296.90	298.40	248.11	43.43	10.63	−5.94	—	298～1800
SO_3(g)	395.76	371.06	256.6	57.15	27.35	−12.91	−7.728	298～2000
Sb(s)	0.00	0.00	45.52	22.34	8.954	—	—	298～903
Sb_2O_5(s)	971.94	829.34	125.10	45.81	240.9	—	—	298～500
Se(s)	0.00	0.00	41.97	15.99	30.20	—	—	273～423
Si(s)	0.00	0.00	18.82	22.82	3.86	−3.54	—	298～1685
SiC(s)	73.22	70.85	16.61	50.79	1.950	−49.20	8.20	298～3259
SiF_4(g)	1614.94	1572.68	282.38	96	11.1	−19.75	—	298～2000
$SiCl_4$(l)	686.93	620.33	241.36	140.16	—	—	—	298～331
$SiCl_4$(g)	653.88	587.05	341.97	106.24	0.96	−14.77	—	298～2000
SiO_2(α)	910.86	856.50	41.46	43.92	38.81	−9.68	—	298～847
SiO_2(β)	875.93	840.42	104.71	58.91	10.04	—	—	847～1696
SiO(g)	100.42	127.28	211.46	29.82	8.24	−2.06	−2.28	298～2000
Sn(白)	0.00	0.00	51.55	21.59	18.16	—	—	298～505
Sn(灰)	−2.51	−4.53	44.77	18.49	26.36	—	—	298～505

续附表 2

物质	$-\Delta H^\circ_{298K}$ (kJ·mol⁻¹)	$-\Delta G^\circ_{298K}$ (kJ·mol⁻¹)	S°_{298K} (J·mol⁻¹·K⁻¹)	$C_p=a+bT+c'T^{-2}+cT^2$: a (J·mol⁻¹·K⁻¹)	$b\times10^3$ (J·mol⁻¹·K⁻²)	$c'\times10^{-5}$ (J·mol⁻¹·K)	$c\times10^6$ (J·mol⁻¹·K⁻³)	温度范围 (K)
$SnCl_2(s)$	325.10	281.82	129.70	67.78	38.74	—	—	298~520
$SnO(s)$	285.77	256.69	56.48	39.96	14.64	—	—	298~1273
$SnO_2(s)$	580.74	519.86	52.3	73.89	10.01	−21.59	—	298~1500
$Sr(s)$	0.00	0.00	52.3	22.22	13.89	—	—	298~862
$SrCl_2(s)$	829.27	782.02	117.15	76.15	10.21	—	—	298~1003
$SrO(s)$	603.33	573.40	54.39	51.63	4.69	−7.56	—	298~1270
$SrO_2(s)$	654.38	593.90	54.39	73.97	18.41	—	—	—
$Th(s)$	0.00	0.00	53.39	24.15	10.66	—	—	298~800
$ThCl_4(s)$	1190.35	1096.15	181.31	126.98	13.56	−9.12	—	298~679
$ThO_2(s)$	1226.75	1169.19	65.27	69.66	8.91	−9.37	—	298~2500
$Ti(s)$	0.00	0.00	30.65	22.16	10.28	—	—	298~1155
$TiC(s)$	190.37	186.78	24.27	49.93	0.98	−14.77	1.89	298~3290
$TiCl_2(s)$	515.47	465.91	87.36	65.36	18.02	−3.46	—	298~1300
$TiCl_4(l)$	804.16	737.33	252.40	142.79	8.71	−0.16	—	298~409
$TiCl_4(g)$	763.16	726.84	354.80	107.18	0.47	−10.55	—	298~2000
TiO_2(金红石)	944.75	889.51	50.33	62.86	11.36	−0.96	—	298~2143
$U(s)$	0.00	0.00	51.46	10.92	37.45	4.90	—	298~941
$V(s)$	0.00	0.00	28.79	20.50	10.79	0.84	—	298~2190
$V_2O_5(s)$	1557.70	1549.62	130.96	194.72	−16.32	−55.31	—	298~943
$W(s)$	0.00	0.00	32.65	22.92	4.69	—	—	298~2500
$WO_3(s)$	842.91	764.11	75.90	87.65	16.17	−17.50	—	298~1050
$Zn(s)$	0.00	0.00	41.63	22.38	10.04	—	—	298~693
$Zn(l)$	—	—	—	31.38	—	—	—	693~1184
$Zn(g)$	—	—	—	20.79	—	—	—	298~2000
$ZnO(s)$	348.11	318.12	43.64	46.99	5.10	−9.12	—	298~1600
$ZnS(s)$	201.67	196.96	57.74	50.89	5.19	−5.69	—	298~1200
$Zr(s)$	0.00	0.00	38.91	21.97	11.63	—	—	298~1135
$ZrC(s)$	196.65	193.27	33.32	51.12	3.38	−12.98	—	298~3500
$ZrCl_4(s)$	981.98	889.03	173.01	133.45	0.16	−12.12	—	298~710
$ZrO_2(s)$	1094.12	1036.43	50.36	69.62	7.53	−14.06	—	298~1478

注：本表数据(ΔH°, S°, a, b, c', c)取自(I. Barin, O Knacke, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances"(1973)，ΔG°根据公式 $\Delta G^\circ=\Delta H^\circ-T\Delta S^\circ$ 算出。

附录二 热力学势函数及标准生成热

附表 3 气态原子的热力学势函数及标准生成热

原子序数	元素	$-\left(\frac{G^\circ_T-H^\circ_0}{T}\right)\Big/[4.184\ \mathrm{J/(mol\cdot K)}]$										$(H^\circ_{298}-H^\circ_0)$	ΔH°_{298}
		温度/K										4.184 J/mol	4.184 kJ/mol
		298.15	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	5000		
1	H	22.424	24.993	28.437	30.451	31.880	32.989	33.895	34.660	35.324	36.432	1481	52.089
2	He	25.157	27.726	31.170	33.184	34.613	35.722	36.628	37.394	38.057	39.186	1481	0
3	Li	28.175	30.744	34.188	36.202	37.631	38.741	39.650	40.424	41.103	42.268	1481	38.35
4	Be	27.579	30.148	33.592	35.604	37.035	38.144	39.048	39.815	40.463	41.617	1481	77.6
5	B	31.581	34.190	37.664	39.680	41.123	42.234	43.142	43.910	44.574	45.685	1510	130
6	C	32.521	35.200	38.727	40.770	42.213	43.333	44.250	45.028	45.706	46.840	1559	170.89
7	N	31.646	34.215	37.658	39.672	41.102	42.211	43.117	43.884	44.551	45.674	1481	112.5
8	O	33.076	35.840	39.459	41.539	43.002	44.132	45.052	45.829	46.502	47.630	1607	59.159
9	F	32.691	35.413	39.057	41.162	42.642	43.782	44.710	45.492	46.168	47.294	1558	19.0
10	Ne	29.980	32.549	35.992	38.006	39.436	40.544	41.450	42.216	42.879	43.988	1481	0
11	Na	31.746	34.315	37.759	39.772	41.202	42.310	43.218	43.987	44.659	45.808	1481	25.85
12	Mg	30.536	33.104	36.548	38.562	39.992	41.100	42.006	42.774	43.442	44.577	1481	25.6
13	Al	33.765	36.570	40.209	42.291	43.752	44.885	45.804	46.581	47.251	48.372	1554	77.5
14	Si	34.066	37.102	40.928	43.083	44.587	45.759	46.718	47.533	48.243	49.437	1805	113.0
15	P	34.012	36.581	40.024	42.039	43.469	44.583	45.504	46.295	46.996	48.212	1481	80
16	S	34.748	37.538	41.276	43.424	44.928	46.088	47.035	47.637	48.534	49.706	1594	57.9
17	Cl	34.428	37.060	40.648	42.628	44.338	45.502	46.446	47.244	47.931	49.074	1499	28.912
18	A	32.012	34.583	38.027	40.041	41.471	42.579	43.485	44.251	44.914	46.023	1481	0
19	K	33.328	35.897	39.340	41.355	42.785	43.896	44.810	45.595	56.291	47.546	1481	21.49
20	Ca	32.025	34.594	38.037	40.052	41.481	42.592	43.509	44.303	45.024	46.344	1481	42.3
21	Sc	36.136	38.992	42.681	44.784	46.260	47.404	48.350	49.175	49.923	51.288	1274	80
22	Ti	37.023	40.103	44.033	46.238	47.793	49.021	50.059	50.914	51.803	53.284	1802	112.02
23	V	37.207	40.446	44.663	47.111	48.849	50.174	51.263	52.191	53.007	54.420	1890	122.7
24	Cr	36.668	39.237	42.681	44.699	46.151	47.317	48.316	49.205	50.014	51.461	1481	94.6
25	Mn	36.525	39.094	42.538	44.552	45.981	47.090	47.999	48.774	49.458	50.661	1481	66.73
26	Fe	37.620	40.532	44.504	46.778	48.368	49.602	50.622	51.501	52.279	53.628	1637	99.5
27	Co	37.782	40.489	44.381	46.776	48.513	49.877	50.999	51.950	52.776	54.166	1520	102.0
28	Ni	38.047	40.897	44.822	47.163	48.823	50.099	51.133	52.000	52.746	53.936	1631	102.8
29	Cu	34.779	37.346	40.790	42.803	44.235	45.352	46.280	47.087	47.810	49.086	1481	81.04
30	Zn	33.483	36.052	39.490	41.510	42.939	44.048	44.954	45.720	46.383	47.493	1481	31.27

续附表 3

原子序数	元素	$-\left(\frac{G^\circ_T-H^\circ_0}{T}\right)\Big/[4.184\ J/(mol\cdot K)]$										$(H^\circ_{298}-H^\circ_0)$	ΔH°_{298}
		温度/K										4.184 J/mol	4.184 kJ/mol
		298.15	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	5000		
31	Ca	35.124	37.960	42.011	44.360	45.986	47.222	48.217	49.048	49.762	50.942	1566	66.2
32	Ge	34.173	37.406	41.994	44.607	46.390	47.741	48.828	49.738	50.520	51.819	1768	92
33	As	36.644	39.213	42.656	44.671	46.102	47.218	48.143	48.940	49.647	50.877	1481	60.6
34	Se	37.244	39.817	43.334	45.472	47.024	48.239	49.237	50.084	50.820	52.056	1481	49
35	Br	36.836	39.406	42.854	44.892	46.362	47.517	48.470	49.280	49.984	51.162	1481	26.73
36	Kr	34.220	36.789	40.239	42.250	43.676	44.788	45.694	46.459	47.123	48.231	1481	0
37	Rb	35.660	38.229	41.672	43.687	45.116	46.228	47.144	47.932	48.637	49.958	1481	20.5
38	Sr	34.356	36.925	40.369	42.383	43.813	44.926	45.848	46.654	47.394	48.787	1481	39.2
39	Y	37.373	40.284	44.221	46.459	48.015	49.214	50.205	51.071	51.859	53.295	1639	(90)
40	Zr	37.852	40.798	44.989	47.471	49.264	50.695	51.898	52.942	53.870	55.480	1629	(42.5
41	Nb	37.794	41.308	46.015	48.676	50.512	51.917	53.066	54.049	54.918	56.422	1997	177
42	Mo	38.494	41.063	44.506	46.521	47.952	49.070	50.003	50.822	51.572	52.968	1481	155.95
43	Tc	38.283	40.854	44.413	46.752	48.565	50.022	51.224	52.239	53.115	54.573	1481	(155)
44	Ru	39.553	42.172	45.908	48.240	49.942	51.293	52.425	53.408	54.281	55.786	1490	(144)
45	Rh	39.415	42.002	45.635	47.928	49.630	50.983	52.104	53.061	53.898	55.310	1483	(133)
46	Pd	34.943	37.512	40.957	43.002	44.560	45.923	47.171	48.309	49.338	51.097	1481	76
47	Ag	36.354	38.922	42.366	44.380	45.810	46.918	47.824	48.590	49.253	50.365	1481	68.2
48	Cd	35.099	37.668	41.111	43.126	44.555	45.663	46.569	47.335	47.998	49.109	1481	26.78
49	In	36.538	39.114	42.709	44.992	16.674	47.984	49.054	49.948	50.716	51.982	1482	57
50	Sn	35 263	37.876	41.794	44.432	46.392	47.917	49.150	50.184	51.066	52.521	1485	72
51	Sb	38.094	40.662	44.106	46.121	47.557	48.683	49.694	50.441	51.170	52.437	1481	63
52	Te	38.675	41.244	44.689	46.719	48.484	49.345	50.314	51.149	51.883	53.131	1481	47
53	I	38.216	40.784	44.228	46.243	47.675	48.792	49.711	50.495	51.178	52.332	1481	25.49
54	Xe	35.562	38.131	41.574	43.589	45.018	46.032	47.032	47.798	48.461	49.570	1481	0
55	Cs	36.975	39.544	42.988	45.002	46.433	47.550	48.479	49.291	50.028	51.374	1481	18.8
56	Ba	35.696	38.265	41.709	43.727	45.192	46.417	47.545	48.625	49.657	51.546	1481	41.74
57	La	38.508	41.196	45.152	47.715	49.639	51.210	52.511	53.480	54.503	55.965	1509	99.6
58	Ce	38.513	41.082	44.551	46.667	48.249	49.520	50.579	51.481	52.264	53.567	(1500)	91
59	Pr	(39.8)	(42.9)	(46.8)	(49.3)	(51.1)	(52.5)	(53.7)	(54.5)	(55.4)	(56.7)	(1950)	85.3
60	Nd	(39.72)	42.87	46.74	49.21	51.02	52.44	53.60	(54.9)	(56.0)	(57.7)	1498	76.7
61	Pm	(40.0)	(43.2)	(47.0)	(49.5)	(51.3)	(52.7)	(53.9)	(55.2)	(56.3)	(58.0)	(1950)	(70)
62	Sm	37.176	40.643	45.490	48.378	50.402	51.939	53.170	54.200	55.098	56.655	1941	49.9
63	Eu	40.133	42.701	46.145	48.159	49.590	50.707	51.640	52.469	53.241	54.710	1481	42.1

续附表 3

原子序数	元素	$-\left(\frac{G^\circ_T-H^\circ_0}{T}\right)\Big/$[4.184 J/(mol·K)]										$(H^\circ_{298}-H^\circ_0)$	ΔH°_{298}
		温度/K										4.184 J/mol	4.184 kJ/mol
		298.15	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	5000		
64	Gd	40.288	43.501	47.852	50.334	52.043	53.337	54.374	55.238	55.978	57.205	1825	77.7
65	Tb	(41.5)	(44.2)	(47.3)	(50.3)	(52.5)	(54.3)	(55.7)	(56.9)	(58.0)	(59.8)	(2000)	(74)
66	Dy	(42.0)	(45.4)	(50.3)	(53.2)	(55.2)	(56.7)	(58.0)	(59.0)	(59.9)	(61.4)	(2100)	71.4
67	Ho	(42.0)	(45.4)	(50.3)	(53.2)	(55.2)	(56.7)	(58.0)	(59.0)	(59.9)	(61.4)	(2100)	—
68	Er	(42.0)	(45.4)	(50.3)	(53.2)	(55.2)	(56.7)	(58.0)	(59.0)	(59.9)	(61.4)	(2100)	72.6
69	Tm	(40.1)	(42.7)	(46.1)	(48.2)	(49.6)	(50.1)	(51.6)	(52.9)	(53.2)	(54.7)	(1500)	57.5
70	Yb	36.38	38.96	42.40	44.41	45.85	46.95	47.87	(48.6)	(49.3)	(50.4)	1481	40.0
71	Lu	39.173	41.751	45.350	47.614	49.279	50.600	51.670	52.576	53.362	54.668	1482	103
72	Hf	39.677	42.249	45.787	48.025	49.732	51.122	52.288	53.286	54.156	55.622	1481	(168)
73	Ta	39.275	41.853	45.460	47.791	49.588	51.067	52.329	53.430	54.406	56.077	1482	185.5
74	W	36.568	49.187	43.277	46.264	48.535	50.309	51.751	52.963	54.014	55.772	1486	192.3
75	Re	40.165	42.734	46.178	48.192	49.621	50.730	51.636	52.404	53.070	54.196	1481	187.0
76	Os	41.033	43.602	47.072	49.175	50.778	52.084	53.202	54.185	55.064	56.592	1481	(160)
77	Ir	41.276	43.845	47.324	49.453	51.052	52.354	53.459	54.421	55.275	56.741	1481	(150)
78	Pt	40.693	43.539	47.593	49.941	51.571	52.818	53.831	54.688	55.432	56.685	1572	134.8
79	Au	38.146	40.718	44.161	46.176	47.613	48.744	49.691	50.518	51.259	52.551	1481	85
80	Hg	36.823	39.394	42.838	44.852	46.281	47.390	48.296	49.061	49.725	50.834	1481	14.652
81	Tl	38.256	40.827	44.271	46.287	47.729	48.867	49.821	50.650	51.386	52.651	1481	42.8
82	Pb	36.920	39.491	42.934	44.952	46.404	47.572	48.583	49.494	50.329	51.815	1481	46.41
83	Bi	39.700	42.271	45.715	47.729	49.155	50.270	51.183	51.962	52.646	53.819	1481	50
84	Po	40.160	42.729	46.174	48.183	49.623	50.741	51.661	52.437	53.115	54.267	1481	34.45
85	At	39.71	42.29	45.73	47.73	49.18	50.28	51.19	(52.0)	(52.6)	(53.8)	1481	(25)
86	Rn	37.129	39.698	43.142	45.156	46.585	47.694	48.600	49.365	50.029	51.137	1481	0
87	Fr	38.49	41.09	44.33	46.54	47.98	49.11	50.04	(50.9)	(51.7)	(52.9)	1481	(14)
88	Ra	37.183	39.752	43.195	45.210	46.641	47.764	48.715	49.575	50.392	51.958	1481	(40)
89	Ac	39.94	(42.8)	46.08	(48.4)	49.93	(51.2)	52.24	(53.2)	(54.0)	(56.0)	(1483)	72
90	Th	40.46	43.03	46.51	48.69	50.37	51.78	52.99	(54.0)	54.99	56.63	(1483)	122.
91	Pa	(41.5)	(44.0)	(47.5)	(49.7)	(51.4)	(52.8)	(54.0)	(55.0)	(56.0)	(57.6)	(1500)	112
92	U	42.53	45.27	49.06	51.31	52.95	54.28	55.38	(56.4)	(57.3)	(58.8)	1533	116.2
93	Np	(42.5)	(45.3)	(49.1)	(51.3)	(53.0)	(54.3)	(55.4)	(56.4)	(57.3)	(58.8)	(1600)	(100)
94	Pu	(59.0)	(41.2)	(44.6)	(46.6)	(48.1)	(49.2)	50.1	(51.0)	(51.8)	(53.0)	(1600)	92
95	Am	41.53	44.10	47.54	49.56	50.99	52.09	53.00	53.84	54.48	55.70	1481	65
96	Cm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

续附表 3

原子序数	元素	$-\left(\frac{G^\circ_T-H^\circ_0}{T}\right)\Big/(4.184\ J/(mol\cdot K))$ 温度/K 298.15	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	5000	$(H^\circ_{298}-H^\circ_0)$ / 4.184 J/mol	ΔH°_{298} / 4.184 kJ/mol
97	Bk	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
98	Cf	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
99	Es	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	Fm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
101	Md	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
102	No	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

附表 4　常用气体的热力学势函数及标准生成热

分子	$-\left(\frac{G^\circ_T-H^\circ_{298}}{T}\right)\Big/(4.184\ J/(mol\cdot K))$ 温度/K 298.15	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	45000	5000	$(H^\circ_{298}-H^\circ_0)$ / 4.184 J/mol	ΔH°_{298} / 4.184 kJ/mol
元素													
Br_2	50.551	54.986	60.801	64.309	66.834	68.811	70.436	—	—	—	—	2324.5	+7.34
Cl_2	45.934	49.847	55.432	58.851	61.331	63.281	64.691	—	—	—	—	2193.6	0.000
F_2	41.432	45.103	50.435	53.744	56.164	58.083	59.669	61.139	62.215	63.406	64.220	2109.8	0.000
H_2	24.423	27.950	32.738	35.590	37.669	39.328	40.719	41.922	42.987	43.942	44.809	2023.8	0.000
I_2	54.175	58.453	64.402	67.964	70.520	72.519	74.162	—	—	—	—	2417.8	+14.876
N_2	38.817	42.415	47.30[illegible]	50.284	52.478	54.223	55.687	56.941	58.043	59.025	59.910	2072.3	0.000
O_2	42.061	45.675	50.697	53.808	56.104	57.937	59.471	60.795	61.963	63.008	63.957	2069	0.000
O_3	48.79	53.27	60.17	61.70	—	—	—	—	—	—	—	2474.7	+34.02
S_2	47.212	51.047	56.481	59.825	62.257	—	—	—	—	—	—	2137	+30.8
氧化物和硫化物													
BO	41.654	45.258	50.212	53.260	55.506	57.236	58.786	—	61.11	—	63.03	2073.1	+35
CO	40.350	43.947	48.860	51.864	54.078	55.842	57.314	58.578	59.688	60.676	61.566	2072.6	−26.4157
CO_2	43.555	47.667	54.109	58.484	61.85	64.61	66.94	68.98	70.78	72.40	73.87	2238	−94.0518
COS	47.39	51.70	58.75	63.40	66.9	—	—		—	—	—	2370	−32.80
CS_2	48.28	53.01	60.51	65.44	69.15	—	—	—	—	—	—	2552	+27.55
H_2O	37.165	41.293	47.010	50.598	53.32	55.55	57.47	59.17	60.70	62.06	63.31	2367	−57.7979
HO	36.824	40.483	45.385	48.297	50.414	52.104	53.521	54.744	55.802	56.789	57.666	2106.2	+10.06

分子	$-\left(\frac{G^\circ_T-H^\circ_{298}}{T}\right)\Big/[4.184\ J/(mol \cdot K)]$											$\frac{(H^\circ_{298}-H^\circ_0)}{4.184\ J/mol}$	$\frac{\Delta H^\circ_{298}}{4.184\ kJ/mol}$
	温度/K												
	298.15	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	45000	5000		
H_2S	41.17	45.34	51.27	55.11	58.08	—	—	—	—	—	—	2381	−4.815
NO	42.980	46.760	51.864	54.964	57.237	59.045	60.549	61.839	62.966	63.968	64.868	2194.2	+21.600
SO	46.07	49.73	54.92	58.14	—	—	—	—	—	—	—	2090	+19.50
SO_2	50.79	55.34	62.23	66.75	70.18	—	—	—	—	—	—	2519	−70.96
SO_3	51.89	57.14	66.08	72.40	—	—	—	—	—	—	—	2770	−94.45
TiO	48.249	52.164	57.595	60.911	62.04	65.221	65.45	68.130	67.87	70.340	69.79	2250.8	+11.11
卤化物													
BF	40.912	44.544	49.624	52.777	55.097	56.939	58.470	—	—	—	—	2077.9	−40.27
BF_2	51.377	56.631	65.33	71.33	75.94	76.69	—	—	—	—	—	2784.5	−266.9
CF	43.607	47.376	52.599	55.812	58.166	60.323	61.578	—	64.058	—	66.011	2170	+74
CF_2	49.133	53.580	60.343	64.800	68.162	70.869	73.132	—	76.785	—	79.676	2468	−17
CF_3	52.978	58.258	67.016	73.057	77.688	31.447	84.612	—	89.741	—	93.817	2795	−108
CF_4	52.428	59.286	68.983	76.558	82.442	87.247	91.303	94.80	97.90	100.65	103.16	3043	−217.2
ClF	44.822	48.702	54.107	57.442	59.873	61.793	63.379	—	65.913	—	67.903	2128.9	−11.923
HF	34.613	38.188	43.000	45.862	47.943	49.602	50.991	52.208	53.248	54.211	55.055	2055	−64.2
SiF	48.353	51.064	55.859	59.231	61.678	63.607	65.195	—	67.728	—	69.707	2250	—
HCl	37.692	41.278	46.127	49.052	51.225	—	54.380	—	56.558	—	58.396	2	−22.063
HBr	40.505	44.094	48.964	51.921	54.15	—	—	—	—	—	—	(2067)	−8.66
HI	43.375	45.968	50.871	53.871	56.20	—	—	—	—	—	—	2068.8	+6.20
氢化物													
BH	34.210	27.709	42.608	45.607	47.77	49.598	50.97	52.360	53.30	54.493	55.16	2064.8	+119.76
CH	—	—	—	—	48.88	—	51.99	—	54.32	—	56.14	(2060)	+142.1
CH_4	36.46	40.75	47.65	52.84	—	—	—	—	—	—	—	2397	−17.889
C_2H_2	39.976	44.508	52.003	57.231	—	—	—	—	—	—	—	2391.5	+54.194
氮化物													
BN	46.520	50.142	55.193	58.324	60.631	62.466	63.993	—	—	—	—	2076.7	+158.05
CN	—	—	—	—	56.45	—	58.65	—	60.60	—	62.77	(2075)	+94
H_3N	37.959	42.240	48.534	53.033	56.559	—	—	—	—	—	—	2397	−16.04
HCN	40.800	44.823	51.003	55.149	58.359	61.002	63.257	65.22	66.98	68.56	70.00	2209	+3.12

附表 5 凝聚态物质(元素)的热力学势函数及标准生成热

元 素	$-\left(\frac{G^\circ_T - H^\circ_{298}}{T}\right) \Big/ [4.184\ J/(mol \cdot K)]$					$(H^\circ_{298} - H^\circ_0)$
	温度/K					4.184J/mol
	298.15	500	1000	1500	2000	
Ac	15.00	15.75	18.49	20.81(l)	23.23(l)	(1700)
Ag	10.20	10.90	13.42	15.87(l)	17.99(l)	1373
Al	6.73	7.45	10.20(l)	13.14(l)	15.22(l)	1094
Am	(15)	(16)	(19)	(22)	(24)	(1750)
As	8.40	9.08	11.6	—	—	1226
At	29.00	30.59	—	—	—	(3500)
Au	11.32	12.02	14.51	16.77(l)	18.87(l)	1434
B	1.40	1.76	3.48	5.2	6.8	292
Ba	15.50	16.75	19.11(l)	22.09	25.1(l)	(1760)
Be	2.28	2.78	4.82	6.62	8.55(l)	468
Bi	13.58	14.31	19.27(l)	22.37(l)	—	1536
Br_2	36.25(l)	—	—	—	—	2520
C	1.37	1.67	3.04	4.37	5.51	251(石墨) 125(金刚石)
Ca	0.95	10.69	13.59	16.53(l)	17.9(l)	1380
Cd	12.37	13.09	16.75	—	—	1491
Ce	18.17	18.87	21.71	24.9	27.3	1778
Co	7.18	7.38	10.58	13.04	15.38(l)	1146
Cr	5.70	6.36	8.86	11.00	12.84	973
Cs	20.16	21.70(l)	—	—	—	1859
Cu	7.97	8.64	11.69	13.33(l)	15.47(l)	1201
Dy	17.87	10.61	21.33	23.58	25.68(l)	2116
Er	17.48	18.24	21.04	23.31	25.39(l)	1763
Eu	17.00	17.74	20.45	23.29(l)	28.7(l)	(2150)
Fe	6.49	7.21	10.07	12.87	15.26(l)	(1070)
Fr	22.50	24.04(l)	28.6(l)	—		(2000)
Ga	7.82	12.31(l)	16.27(l)	18.67(l)	20.56(l)	1331
Gd	15.77	16.64		21.91	24.27(l)	2172
Ge	7.43	8.09	10.56	13.70(l)	16.55(l)	1105
Hf	10.91	11.61	14.13	16.17	17.82	1448
Hg	18.19(l)	18.94(l)	—	—	—	2232
Ho	17.77	18.51	21.24	23.48	25.58(l)	(1930)
I	27.90	—	—	—	—	3178
In	13.82	14.86(l)	18.40(l)	20.82(l)	22.63(l)	1578
Ir	8.70	9.39	11.89	13.92	15.58	(1420)

元素	$-\left(\frac{G^\circ_T-H^\circ_{298}}{T}\right)\Big/[4.184\ J/(mol\cdot K)]$					$(H^\circ_{298}-H^\circ_0)$
	温度/K					4.184J/mol
	298.15	500	1000	1500	2000	
K	15.39	16.79(l)	20.25(l)	—	—	1695
La	13.60	14.37	17.13	19.88(l)	22.14(l)	1569
Li	6.75	7.62(l)	11.02(l)	13.37(l)	—	1092
Lu	11.75	12.49	15.17	17.37	19.17(l)	(1530)
Mg	7.81	8.51	11.28(l)	14.1(l)	—	1195
Mn	7.65	8.40	11.26	13.96	17.01(l)	1194
Mo	6.83	7.49	9.91	11.88	13.51	1092
Na	12.21	13.46(l)	16.93(l)	—	—	1532
Nb	8.73	9.41	11.81	13.81	15.38	1264
Nd	17.50	18.26	21.18	24.3(l)	27.0(l)	1804
Ni	7.14	7.90	10.77	13.09	15.31(l)	1144
Np	(15)	(16)	(19)	(22)	(24)	(1550)
Os	7.80	8.48	10.90	12.83	14.42	1270
P	5.46	6.06	8.8	—	—	(930)
Pa	12.40	13.19	16.13	18.65(l)	21.33(l)	(1557)
Pb	15.49	16.23	19.68(l)	22.18(l)	24.00(l)	1644
Pd	9.05	9.76	12.34	14.44	16.34(l)	1308
Pm	17.21	17.97	20.75	23.40(l)	25.76(l)	(1930)
Po	15.00	15.75	21.27(l)	—	—	(1600)
Pr	17.45	18.20	21.03	25.48(l)	27.39(l)	(1697)
Pt	10.00	10.72	13.27	15.35	19.34	1384
Pu	(15)	(16)	(19)	(22)	(24)	(1650)
Ra	17.00	17.77	21.03(l)	24.08(l)	—	(1830)
Rb	18.22	19.76(l)	—	—	—	1790
Re	8.89	9.58	12.09	14.13	15.78	1307
Rh	7.60	8.30	10.87	13.05	14.88	(1320)
Ru	6.90	7.56	9.93	11.91	13.53	(1250)
S	7.62	8.59(l)	—	—	—	1053(正交的)
						990(单斜的)
Sb	10.92	11.61	14.66(l)	18.34(l)	21.0(l)	1410
Sc	9.00	9.69	12.16	14.15	16.15(l)	(1290)
Se	10.15	10.91(l)	15.1(l)	—	—	1319
Si	4.53	5.11	7.32	9.14	11.68(l)	769

元素	$-\left(\frac{G^\circ_T-H^\circ_{298}}{T}\right)\Big/[4.184\ J/(mol\cdot K)]$					$(H^\circ_{298}-H^\circ_0)$
	温度/K					4.184J/mol
	298.15	500	1000	1500	2000	
Sm	16.64	17.51	21.01	24.0(l)	—	(2040)
Sn	12.29	13.07	17.55(l)	20.34(l)	22.35(l)	1507
Sr	12.50	13.24	16.06	19.18(l)	—	(1670)
Ta	9.90	10.61	13.12	15.12	16.70	1358
Tb	17.46	18.20	20.95	23.22	25.41(l)	(2150)
Tc	8.00	8.68	11.14	13.21	14.93	(1320)
Te	11.88	12.02	13.11	—	—	1463
Th	12.76	13.53	16.50	13.16	21.56(l)	1556
Ti	7.33	8.04	10.66	13.00	14.96(l)	1150
Te	15.35	16.09	19.67(l)	22.23(l)	—	1632
Tm	17.06	17.80	20.48	22.68	24.58(l)	(1690)
U	12.03	12.81	15.96	19.36(l)	22.43(l)	1559
V	7.01	7.69	10.23	12.35	14.14	1122
W	8.04	8.72	11.12	13.06	14.61	1216
Y	11.00	11.69	14.15	16.13	18.00(l)	(1490)
Yb	15.00	15.69	18.24	20.97(l)	—	(1620)
Zn	9.95	10.66	14.06(l)	—	—	1349
Zr	9.29	10.00	12.63	15.05	16.92	1313

附表 6 凝聚态物质(二元氧化物)的自由焓函数及标准生成热

氧化物	$-\left(\frac{G^\circ_T-H^\circ_{298}}{T}\right)\Big/[4.184\ J/(mol\cdot K)]$					$(H^\circ_{298}-H^\circ_0)$	ΔH°_{298}
	温度/K					4.184J/mol	4.184 kJ/mol
	298.15	500	1000	1500	2000		
Ag_2O	18.9	20.2	24.9	—	—	3434	−7.200
Al_2O_3	12.3	14.6	24.6	32.9	39.7	2394	−399.60
As_2O_3	25.5	28.5	48.1	—	—	3945	−156.97
As_2O_4	25.9	28.8	39.2	—	—	—	−175.5
As_2O_5	25.2	28.7	39.1	—	—	4342	−218.5
Au_2O_3	31.2	36.1	—	—	—	—	+19.3
B_2O_3	12.9	14.8	25.4	34.7	43.1	2222	−305.3
BaO	17.0	18.4	23.2	27.5	29.9	2362	−133.5
BaO_2	23.1	24.9	32.1	37.7	—	—	−153

氧化物	$-\left(\frac{G^\circ_T - H^\circ_{298}}{T}\right) / [4.184\ J/(mol \cdot K)]$					$(H^\circ_{298} - H^\circ_0)$ / 4.184J/mol	ΔH_{298} / 4.184 kJ/mol
	温度/K						
	298.15	500	1000	1500	2000		
BeO	3.3	4.2	7.5	10.8	13.3	687	-143.1
Bi_2O_3	16.3	17.2	22.1	26.5	—	5149	-138.0
CaO	9.6	10.8	15.3	19.0	20.0	1660	-150.65
CdO	11.9	13.7	15.0	—	—	2009	-62.2
Ce_2O_3	27.8	30.4	37.6	47.5	—	—	-435
CeO_2	15.3	16.2	20.8	26.2	—	—	-245
CoO	13.6	14.8	18.8	22.4	25.4	—	-57.0
Cr_2O_3	19.4	22.6	33.7	42.6	47.4	3655	-272.65
CrO_2	12.7	14.2	19.8	—	—	—	-142.5
CrO_3	16.6	18.1	—	—	—	—	-140.0
Cs_2O	27.2	29.6	—	—	—	—	-76.0
Cs_2O_3	33.2	36.5	—	—	—	—	-96
Cu_2O	22.2	23.1	31.4	37.4	44.0	3041	-40.4
CuO	10.3	11.6	17.1	20.0	33.6	5694	-37.6
Fe_3O_4	34.9	39.5	57.9	73.2	86.1	5918	-267.8
Fe_2O_3	21.4	24.5	37.0	47.5	—	3775	-196.8
FeO	14.2	15.6	20.5	24.4	—	2262	-63.8
Ca_2d	19.6	22.6	29.5	—	—	—	-82
Ga_2O_3	21.0	22.4	30.8	38.2	43.4	3448	-258
GeO	11.8	12.9	17.2	—	—	—	-61
GeO_2	—	—	—	—	—	—	-128.3
H_2O	16.716	—	—	—	—	—	-68.3174
HfO_2	14.3	16.0	22.7	27.9	32.8	2340	-266.05
HgO	16.8	18.1	—	—	—	2174	-21.72
In_2O_3	25.9	28.5	37.7	45.6	52.2	—	-221.25
IrO_2	17.4	19.2	25.6	—	—	—	-40.1
K_2O	21.2	23.2	30.2	—	—	—	-85.4
K_2O_2	25.6	32.1	41.0	—	—	—	-118
K_2O_3	28.2	33.0	48.4	—	—	—	-125
KO_2	28.6	30.1	40.1	—	—	3990	-67.6
la_2O_3	28.0	31.1	42.4	50.1	55.7	—	-428.55
Li_2O	9.0	10.6	15.1	20.6	—	1732	-142.4

续附表 6

氧化物	$-\left(\frac{G^\circ_T-H^\circ_{298}}{T}\right)\Big/(4.184\ \mathrm{J/(mol\cdot K)})$ 温度/K					$(H^\circ_{298}-H^\circ_0)$ / 4.184J/mol	ΔH°_{298} / 4.184 kJ/mol
	298.15	500	1000	1500	2000		
Li_2O_2	11.1	13.9	—	—	—	—	−151.5
MgO	6.4	7.6	11.5	13.3	—	1264	−143.84
MnO	14.3	15.5	20.1	23.0	27.0	2075	−92.05
Mn_3O_4	35.4	39.7	55.2	68.2	—	5769	−331.40
Mn_2O_3	26.3	29.2	40.1	49.4	—	4150	−229.2
MnO_2	12.6	14.3	20.7	—	—	2080	−124.45
MoO_2	18.9	27.2	32.5	50.0	—	—	−132.5
MoO_3	18.7	20.8	29.3	—	—	2970	−180.23
Na_2O	17.1	19.1	26.4	—	—	—	−99.4
Na_2O_2	22.8	25.4	37.2	—	—	3753	−122.1
NaO_2	27.7	29.3	36.7	—	—	4403	−62.1
Nb_2O_4	26.9	30.5	43.2	53.3	61.3	—	−308.8
Nb_2O_5	31.5	35.5	49.9	62.0	73.3	5317	−455.2
Nd_2O_3	29.9	33.2	—	—	—	—	−432.15
NiO	9.2	10.5	14.9	18.7	21.7	1625	−57.3
NpO_2	19.2	—	—	—	—	2771	−246
PbO	16.5	17.8	21.4	27.5	33.5	2250	−52.45
Pb_3O_4	50.5	55.3	71.0	—	—	7023	−175.5
PbO_2	18.2	20.1	22.3	—	—	2735	−66.12
PdO	13.1	14.2	18.7	22.5	—	—	−22.9
P_4O_{10}	47.2	51.9	81.4	—	—	—	−720.0
RaO	18.0	18.9	24.9	—	—	—	−130
ReO_3	18.4	23.3	39.7	—	—	—	−147
Re_2O_7	38.3	45.5	87.9	113.1	—	—	−297.5
Re_2O_8	40.9	49.4	—	—	—	—	−308
Rh_2O	28.0	30.5	38.1	44.4	49.8	—	−22.5
RhO	13.6	14.9	19.8	26.3	—	—	−21.5
Rh_2O_3	26.6	29.3	41.4	51.3	—	—	−68.5
Rb_2O	25.8	27.2	—	—	—	—	−79.0
Rb_2O_2	31.9	35.0	—	—	—	—	−101.5
Rb_2O_3	36.2	40.0	—	—	—	—	−116.5
RbO_2	30.4	31.9	—	—	—	—	−63
RuO_2	14.0	15.4	22.2	27.5	—	—	−56.5

氧化物	$-\left(\frac{G^\circ_T - H^\circ_{298}}{T}\right) \Big/ [4.184\ J/(mol \cdot K)]$					$\frac{(H^\circ_{298} - H^\circ_0)}{4.184 J/mol}$	$\frac{\Delta H^\circ_{298}}{4.184 kJ/mol}$
	温度/K						
	298.15	500	1000	1500	2000		
Sb_2O_3	29.4	32.2	44.3	55.1	—	4449	−168.5
Sb_2O_4	30.1	33.0	45.5	56.7	—	4739	−209
Sb_2O_5	30.1	33.9	49.4	66.0	—	4820	−229
Sc_2O_3	17.7	19.7	26.2	35.5	40.7	—	−411
SeO_2	13.8	15.7	36.4	—	—	—	−55.00
SiO_2(石英)	10.4	11.3	17.0	21.8	—	1659	−209.9
SiO_2	10.2	11.6	17.3	22.1	—	1607	−209.55
SiO_2(鳞石英)	10.2	11.7	17.4	21.7	—	1697	−209.4
SnO	13.5	14.8	19.2	—	—	2031	−68.35
SnO_2	12.5	14.3	20.7	26.2	32.0	2093	−138.8
SrO	13.2	14.4	19.4	23.2	24.9	2041	−141.1
SrO_2	19.6	22.2	29.2	—	—	—	−153.5
Ta_2O_5	34.2	38.0	52.8	65.2	75.3	5493	−488.8
TeO_2	16.9	18.8	23.8	—	—	—	−77.70
Tl_2O	33.0	35.3	52.0	64.5	—	—	−43.2
Tl_2O_3	32.0	34.9	48.0	62.5	—	—	−97.5
Tl_2O_4	34.7	38.8	54.4	—	—	—	−114.5
ThO_2	14.8	16.4	23.1	28.9	31.2	2525	−293.2
TiO	8.3	9.5	14.1	18.1	21.6	1475	−123.9
Ti_2O_3	18.7	21.8	34.1	44.2	52.4	3429	−362.95
Ti_3O_5	30.7	34.8	57.2	72.6	84.8	5525	−586.9
TiO_2(金红石)	12.0	13.7	20.1	25.2	29.4	2068	−225.5
TiO_2(锐钛矿)	—	—	—	—	—	2070	—
UO_2	18.7	20.6	27.6	33.5	—	2731	−259.2
U_3O_8	66.1	72.6	97.0	117.0	—	—	−853.5
UO_3	23.4	25.3	34.6	—	—	3606	−291
VO	9.7	10.7	15.7	19.7	23.1	1658	−100
V_2O_3	23.8	26.2	28.3	47.6	55.7	4228	−290
V_2O_4	24.8	30.1	45.1	57.2	68.0	4323	−342
V_2O_5	30.9	34.0	51.5	69.5	82.1	5050	−373
WO_2	15.4	17.1	22.7	27.2	—	—	−137.0
W_4O_{11}	75.2	83.5	115.4	140.9	—	—	−741.5
WO_3	19.8	22.1	30.3	37.2	43.9	3209	−200.85
Y_2O_3	21.7	23.7	30.6	40.2	49.0	—	—
ZnO	10.4	11.7	16.1	—	—	1653	−83.25
ZrO_2	12.1	13.7	20.1	25.3	—	2092	−261.5

附表7 凝聚态物质(三元氧化物)的自由焓函数及标准生成热

化合物	$-\left(\frac{G^\circ_T-H^\circ_{298}}{T}\right)\Big/[4.184\ J/(mol\cdot K)]$				$(H^\circ_{298}-H^\circ_0)/$	$\Delta H^\circ_{298}/$
	温度/K				4.184	4.184
	298.15	500	1000	1500	J/mol	kJ/mol
$LiAlO_2$	12.7	—	—	—	2312	—
$NaAlO_2$	16.9	—	—	—	2848	—
$CaFe_2O_4$	34.7	39.1	55.0	67.8	6085	—
$Ca_2Fe_2O_5$	45.1	50.6	71.8	88.9	7579	—
$LiFeO_2$	18.0	—	—	—	3146	—
$MgFe_2O_4$	28.3	32.6	49.3	62.9	5095	—
$NaFeO_2$	21.1	23.7	33.5	41.8	3419	—
Ag_2SiO_3	42.4	—	—	—	5687	—
Al_2SiO_5(红柱石)	22.3	26.4	42.4	55.5	4084	—
Al_2SiO_5(蓝晶石)	20.0	24.0	39.5	52.5	3831	—
Al_2SiO_5(硅线石)	23.0	26.7	41.8	54.7	4141	—
Be_2SiO_4	15.4	—	—	—	2936	—
$CaSiO_3$	19.6	22.2	32.2	—	3285	−378.6
$CaSiO_3$	20.9	23.5	33.4	41.8	3466	−377.4
Ca_2SiO_4	30.5	34.4	49.1	62.0	5105	−538.0
Ca_3SiO_5	40.3	45.4	64.9	81.4	6798	−685.4
Fe_2SiO_4	34.7	38.6	53.2	68.6	5372	−343.7
$FeSiO_3$	—	—	—	—	—	−276
$KAlSiO_4$	31.8	—	—	—	4877	—
$KAlSi_2O_6$	44.0	—	—	—	6682	—
$KAlSi_3O_8$	52.5	—	—	—	8100	—
Mg_2SiO_4	22.7	26.2	40.0	51.8	4133	—
$MnSiO_3$	21.3	23.9	34.0	42.5	3425	−302.5
$NaAlSiO_4$	29.7	33.3	47.3	60.1	4700	—
$NaAlSi_2O_6$	31.9	36.7	55.3	—	5689	—
$NaAlSi_3O_8$	50.2	56.3	80.7	—	7983	—
$PbSiO_3$	28.7	—	—	—	4096	−258.8
Zn_2SiO_4	31.4	—	—	—	4960	−360.8
$ZrSiO_4$	20.2	23.1	34.8	44.8	3564	—
Al_2TiO_5	26.2	30.3	46.5	60.2	4723	—
$BaTiO_3$	25.8	28.8	39.9	48.8	5842	—
Ba_2TiO_4	47.0	51.2	67.2	80.1	6810	—
$CaTiO_3$	22.4	25.4	36.6	45.6	3819	—

化合物	$-\left(\frac{G^\circ_T - H^\circ_{298}}{T}\right) \Big/ [4.184\ J/(mol \cdot K)]$ 温度/K				$(H^\circ_{298} - H^\circ_0)$ / 4.184 J/mol	ΔH°_{298} / 4.184 kJ/mol
	298.15	500	1000	1500		
$CaTiSiO_5$	30.9	35.1	51.2	64.2	5231	—
$Ca_3Ti_2O_7$	56.1	—	—	—	9418	—
$FeTiO_3$	25.3	28.2	39.2	48.4	4032	−288.5
Fe_2TiO_4	39.0	43.2	58.9	72.3	6008	—
Fe_2TiO_5	37.4	42.2	60.0	74.8	6374	—
Li_2TiO_3	21.9	—	—	—	3950	—
$MgTiO_3$	17.8	20.6	31.3	40.1	3241	—
$MgTi_2O_5$	30.4	34.7	51.3	65.3	5367	—
Mg_2TiO_4	24.8	28.5	43.2	55.6	4510	—
$SrTiO_3$	26.0	28.8	39.4	48.1	4120	—
Sr_2TiO_4	38.0	42.0	57.1	69.4	6079	—
Zn_2TiO_4	32.8	36.8	52.0	64.9	5423	—

附表 8 凝聚态物质(碳化物、氮化物、硫化物)的自由焓函数及标准生成热

化合物	$-\left(\frac{G^\circ_T - H^\circ_{298}}{T}\right) \Big/ [4.184\ J/(mol \cdot K)]$ 温度/K					$(H^\circ_{298} - H^\circ_0)$ / 4.184 J/mol	ΔH°_{298} / 4.184 kJ/mol
	298.15	500	1000	1500	2000		
Al_4C_3	22.1	26.3	43.3	—	—	4268	−30.9
B_4C	6.5	8.3	16.5	23.9	—	1341	−12.2
CaC_2	16.8	18.6	25.7	—	—	2683	−15.0
Cr_3C_2	20.4	23.3	34.7	—	—	3617	−21.0
Cr_4C	25.3	28.5	40.6	50.9	—	4333	−16.4
Cr_7C_3	48.0	54.1	77.7	97.7	—	8229	+42.5
Fe_3C	24.2	27.3	38.3	46.9	—	4325	+5.0
Mn_3C	23.6	26.3	36.7	45.8	—	3859	−1
SiC	3.9	4.7	8.3	11.4	14.0	777	−26.7
TiC	5.8	—	—	—	—	—	−54
VC	6.8	7.8	11.7	15.1	—	1206	—
$Ba(OH)_2$	21.5	27.6	(40.9)	—	—	—	−226.2
$Ca(OH)_2$	17.4	20.0	—	—	—	—	−235.80
KOH	(17.0)	(19.1)	(28.6)	—	—	(2870)	−101.78
LiOH	10.2	11.7	—	—	—	1773	116.45

续附表 8

化合物	$-\left(\frac{G^\circ_T-H^\circ_{298}}{T}\right)\Big/[4.184\ J/(mol\cdot K)]$ 温度/K					$(H^\circ_{298}-H^\circ_0)$ / 4.184 J/mol	ΔH°_{298} / 4.184 kJ/mol
	298.15	500	1000	1500	2000		
$Mg(OH)_2$	15.1	17.2	—	—	—	2726	−221.00
NaOH	15.3	17.0	26.3		—	2534	−101.99
$Sr(OH)_2$	19.8	26.6	(38.1)	—	—	—	−229.3
AIN	5.0	—	—	—	—	—	−76.47
BN	3.7	4.0	5.5	—	—	641	−60.3
Mg_3N_2	22.4	25.3	35.6	—	—	—	−110.24
Si_3N_4	22.8	25.6	—	—	—	—	−179.3
TiN	7.2	8.4	12.7	16.3	—	1305	−73.0
VN	8.9	10.1	14.4	18.0	—	1494	−41
ZrN	9.3	10.5	14.9	18.5	—	1578	−82.2
Ag_2S	35.0	37.4	—	—	—	—	−7.60
							43.8
Bi_2S_3	33.8	—	—	—	—	2516	−115.3
CaS	13.5	—	—	—	—	—	−34.5
CdS	17	—	—	—	—	—	−34.5
CS_2	36.2	—	—	—	—	3924	+21.0
CuS	15.9	—	—	—	—	2269	−11.6
Cu_2S	28.9	31.9	41.5	—	—	3795	−19.0
FeS	16.1	18.0	24.8	29.7	—	2473	−22.92
FeS_2	12.7	14.6	21.3	—	—	2317	−42.52
HgS	18.6	—	—	—	—	—	−13.90
MnS	18.7	20.0	24.9	28.5	—	2731	−48.8
MoS_2	15.0	—	—	—	—	2526	−55.5
MoS_3	15.9	—	—	—	—	—	−61.2
PbS	21.8	23.2	—	—	—	2711	−22.54
PtS_2	17.4	—	—	—	—	—	−27.8
Sb_2S_3	39.6	—	—	—	—	—	−43.5
TiS_2	18.7	20.7	27.8	—	—	2978	−48.5
ZnS	13.8	15.1	20.0	—	—	2068	−50

注：上列数据引自 J・O' M・BockRis 等著"Physico—chemical Measurements at High Temperatures"一书附录

附录三 一些重要的二元、三元实际相图

二元系统相图

(1) $CaO-SiO_2$

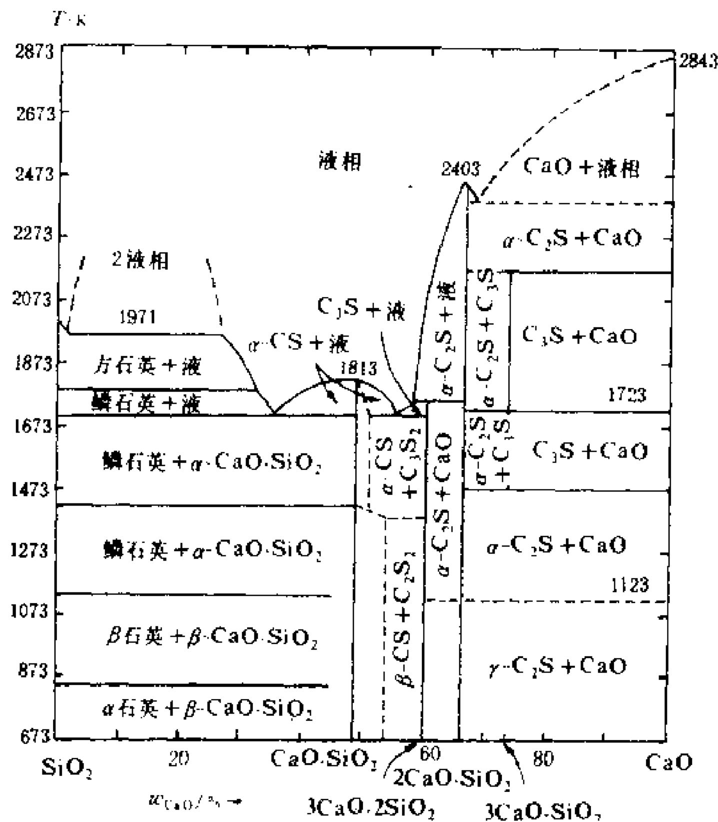


图 1 $CaO-SiO_2$ 系平衡状态图

(2) $CaO-TiO_2$

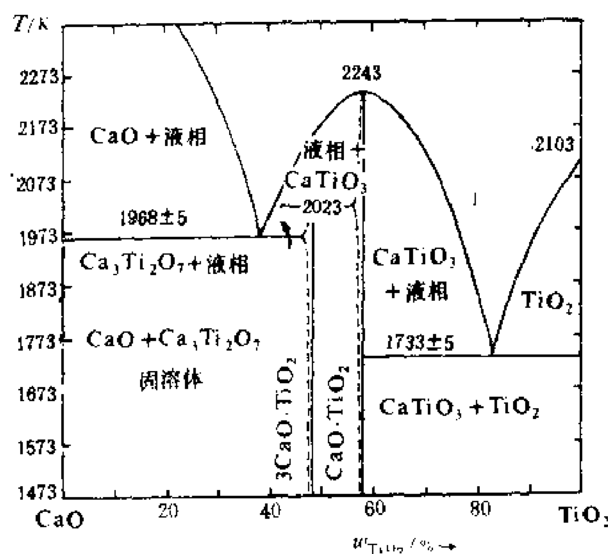


图 2 $CaO-TiO_2$ 系平衡状态图

(3)$CaO-P_2O_5$

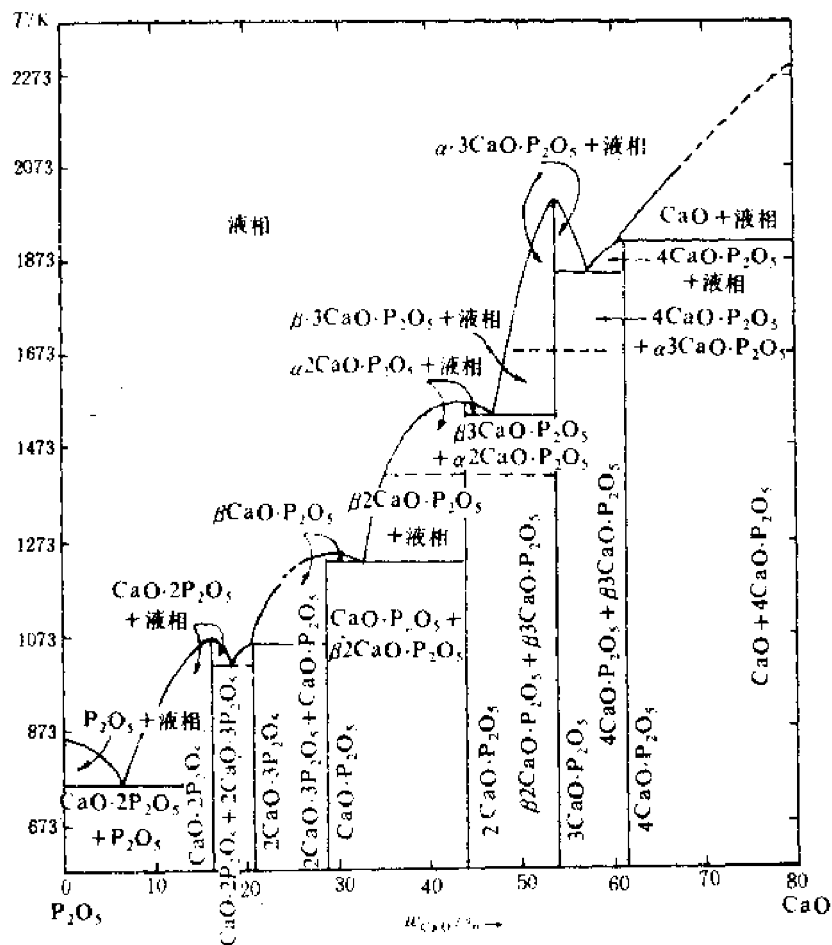


图 3 $CaO-P_2O_5$ 系平衡状态图

(4)$CaO-UO_2$

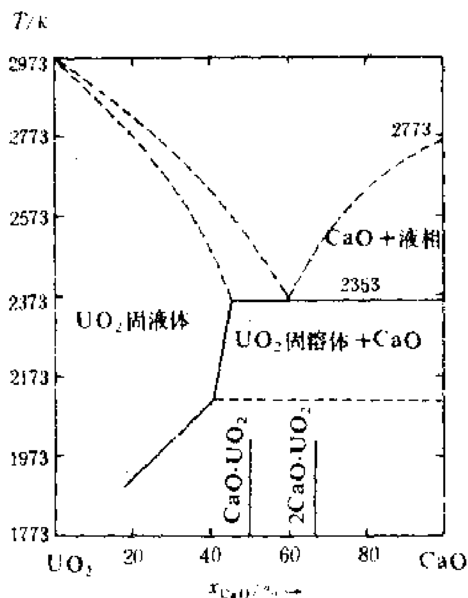


图 4 UO_2-CaO 系平衡状态图

(5)$BaO-B_2O_3$

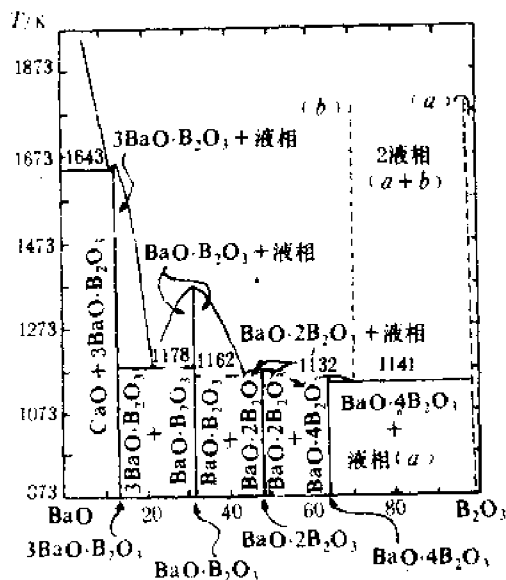


图 5 $BaO-B_2O_3$ 系平衡状态图

(6) Li_2O-B_2O_3

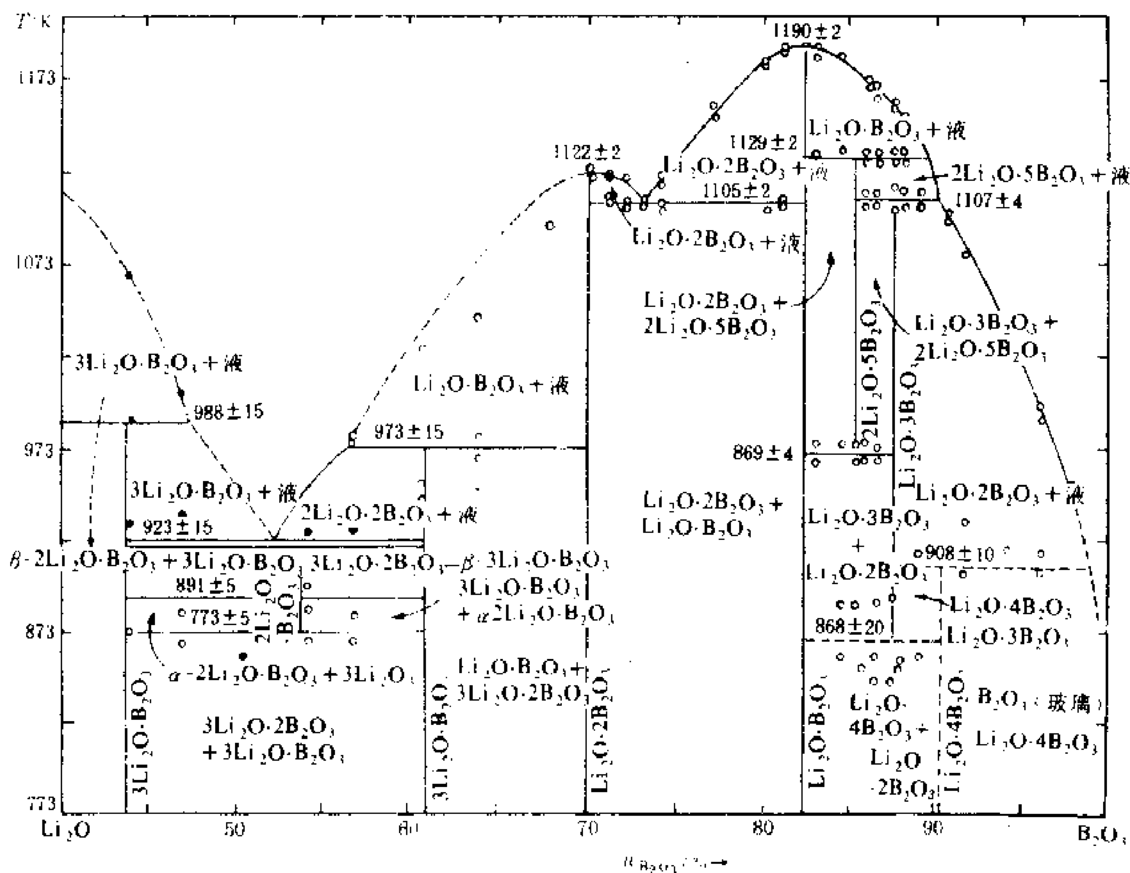


图 6 Li_2O-B_2O_3 体系相图

(7) MgO-TiO_2

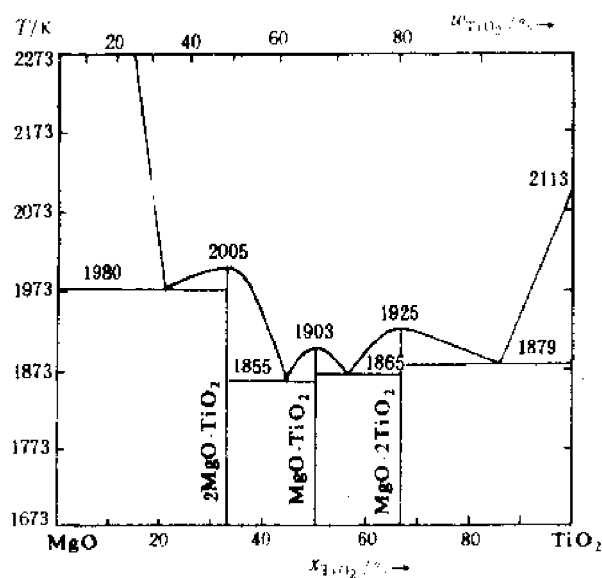


图 7 MgO-TiO_2 系的相平衡状态图

(8) Y_2O_3-Al_2O_3

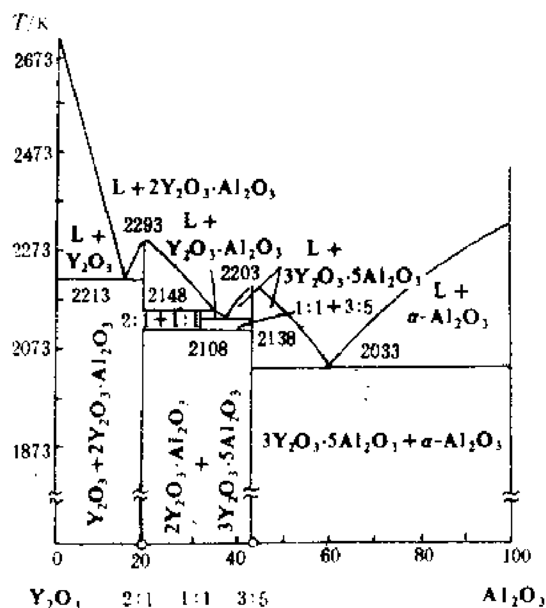


图 8 Y_2O_3-Al_2O_3 相图

(9)$CaO-B_2O_3$

(10)TiO_2-SiO_2

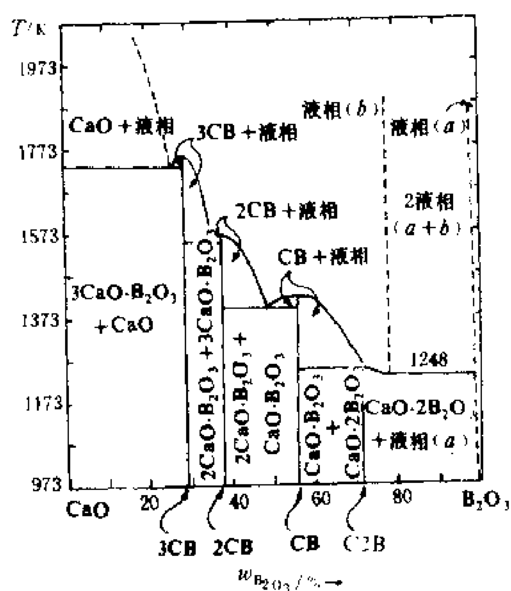


图 9　$CaO-B_2O_3$ 系平衡状态图

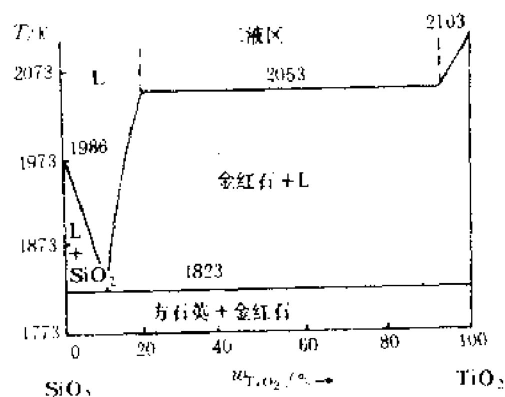


图 10　TiO_2-SiO_2 相图

(11)$ZnO-B_2O_3$

(12)$PbO-MoO_3$

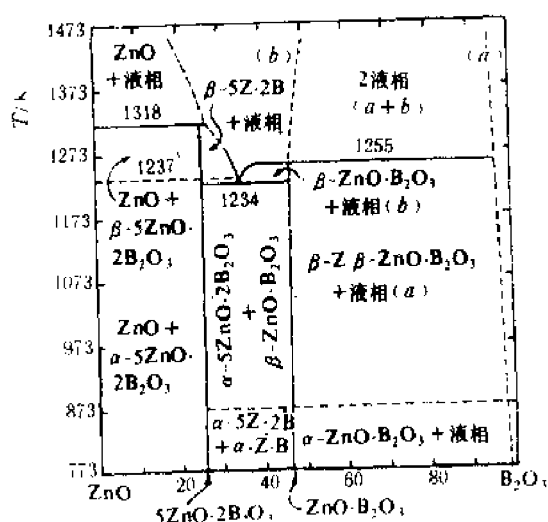


图 11　$ZnO-B_2O_3$ 系平衡状态图

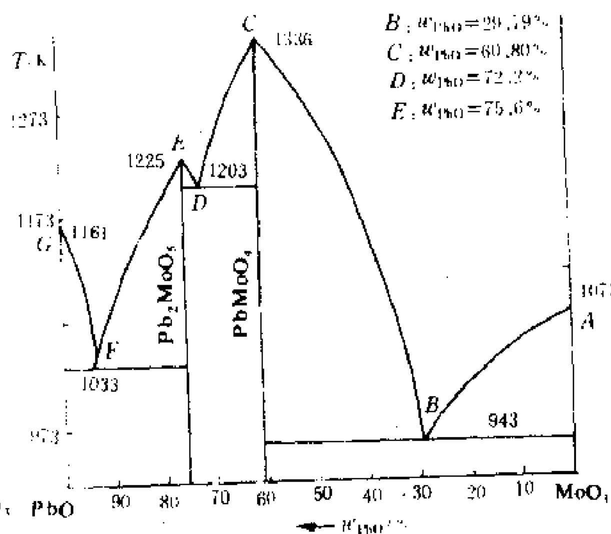


图 12　$PbO-MoO_3$ 二元相图

(13)La_2O_3-Al_2O_3

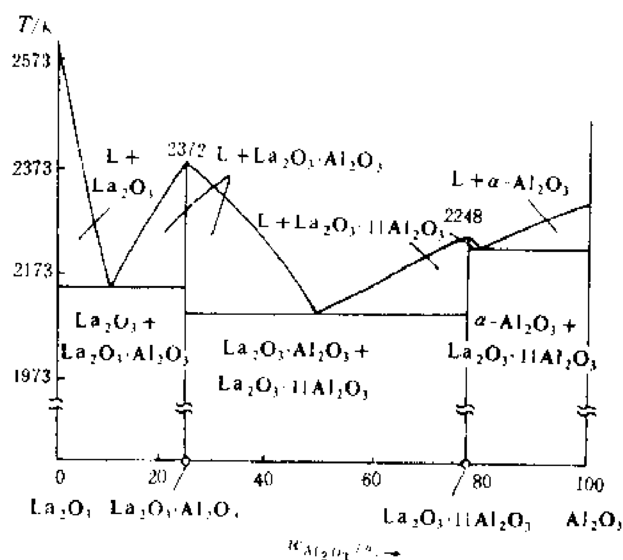


图 13　La_2O_3-Al_2O_3 相图

三元系统相图

(1)K_2O-Al_2O_3-SiO_2

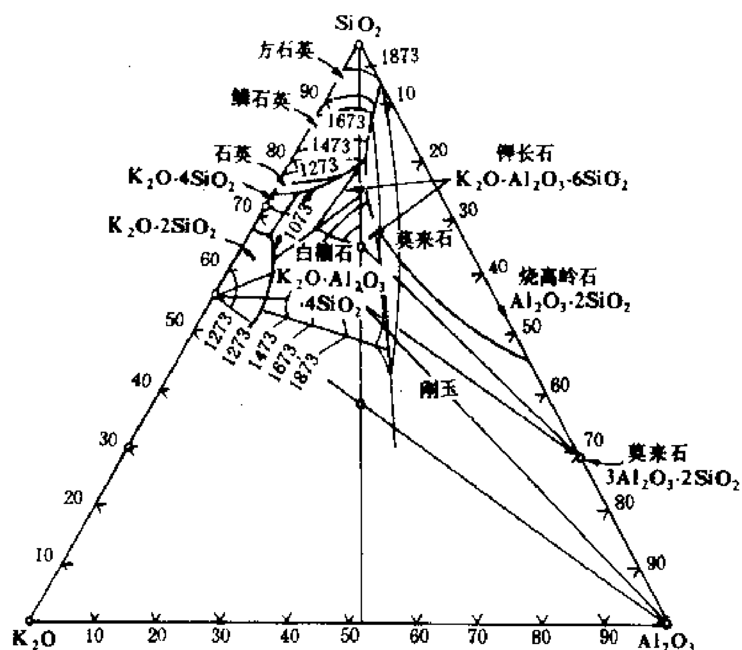


图 14　K_2O-Al_2O_3-SiO_2 系统

(Shairer and Bowen, 1955)

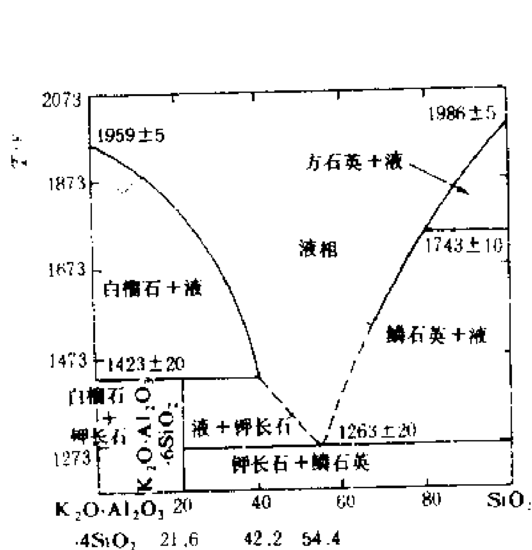


图 15　$K_2O·Al_2O_3·4SiO_2Si_2O$ 系统

(Schairer and Bowen, 1947)

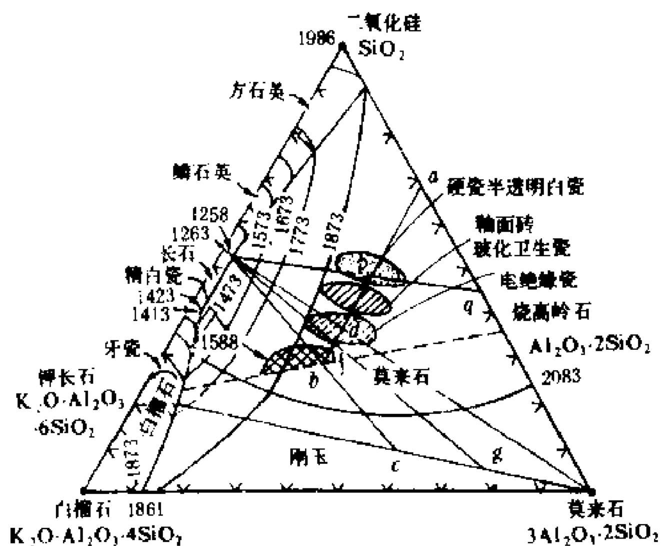


图 16　$K_2O·Al_2O_3·4SiO_2$-$3Al_2O_3·2SiO_2$-SiO_2 系统

(2) Li_2O-Al_2O_3-SiO_2

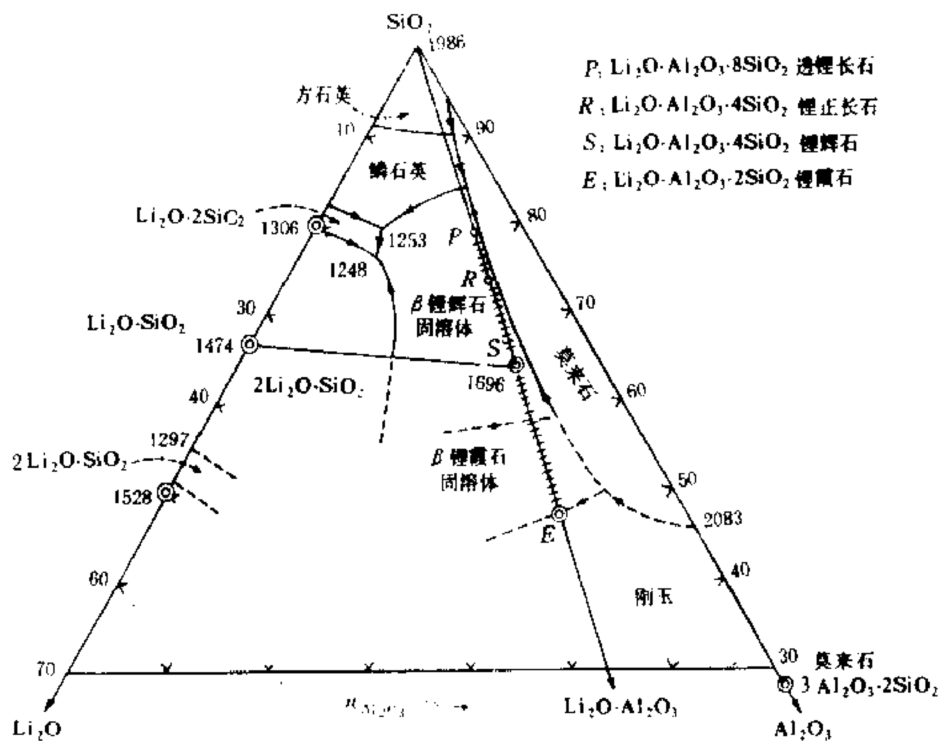


图 17　Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 系平衡状态图

(3) Na_2O-Al_2O_3-SiO_2

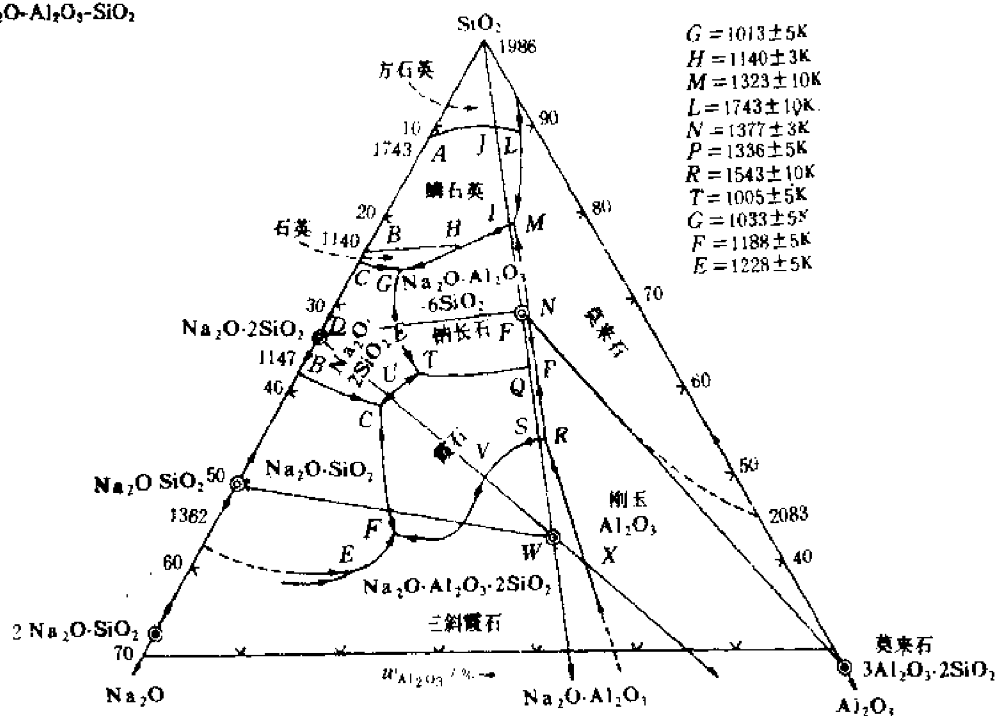


图 18　Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 系平衡状态图

(4) FeO-Al_2O_3-SiO_2

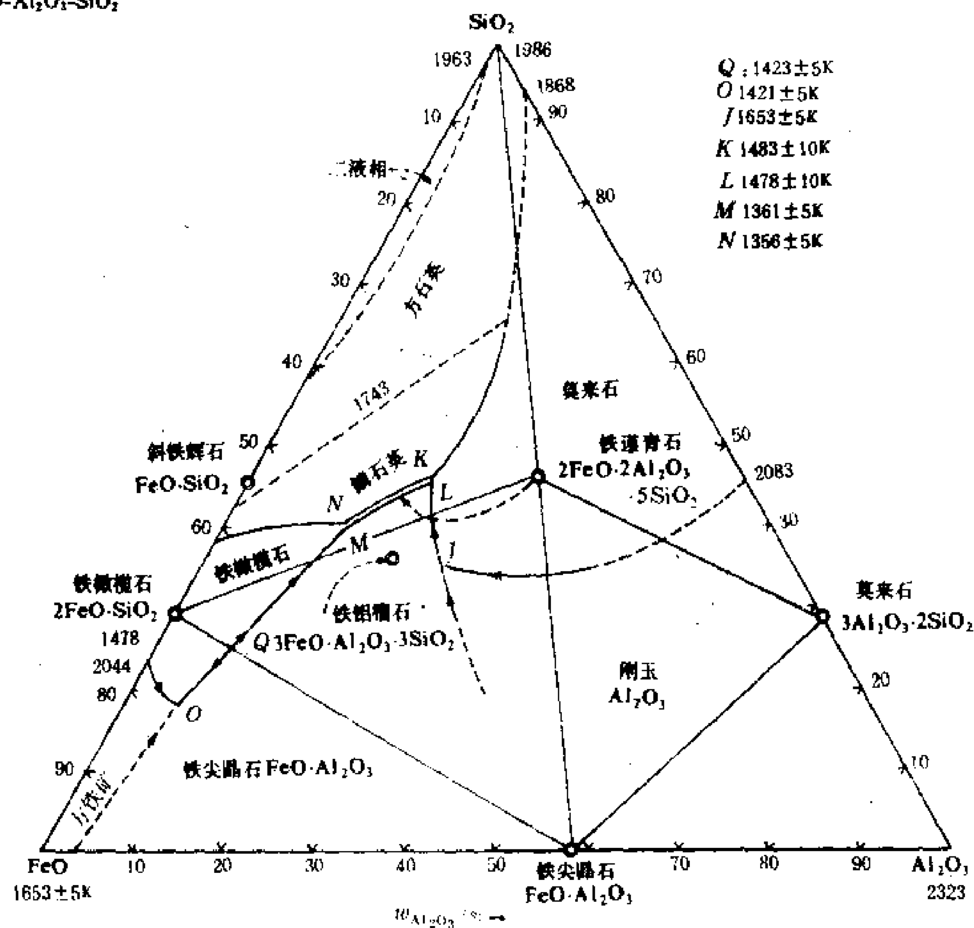
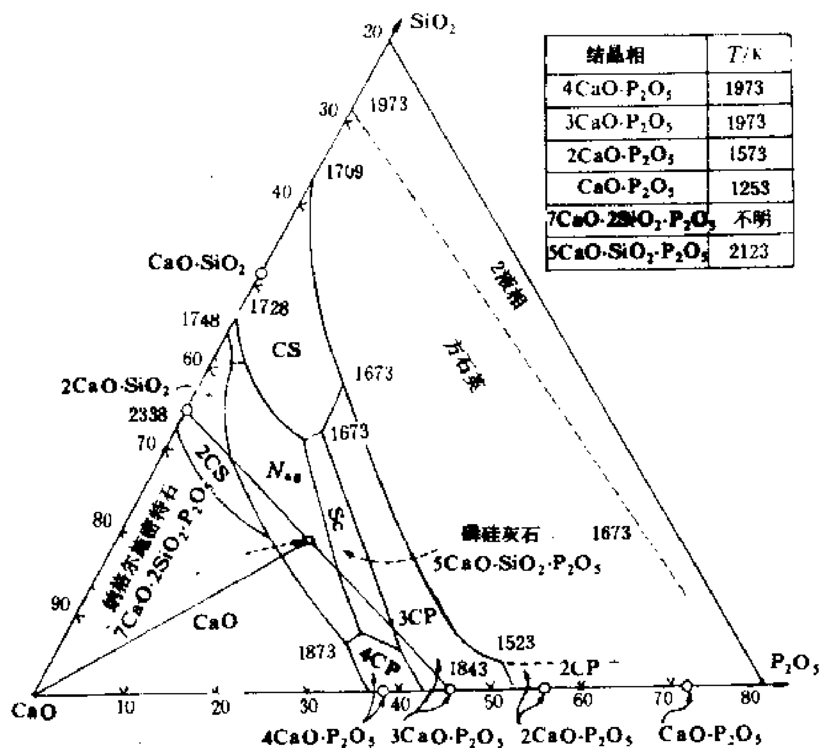


图 19　FeO-Al_2O_3-SiO_2 系平衡状态图

(5) $CaO-SiO_2-P_2O_5$



结晶相	T/K
$4CaO \cdot P_2O_5$	1973
$3CaO \cdot P_2O_5$	1973
$2CaO \cdot P_2O_5$	1573
$CaO \cdot P_2O_5$	1253
$7CaO \cdot 2SiO_2 \cdot P_2O_5$	不明
$5CaO \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$	2123

图 20 $CaO-SiO_2-P_2O_5$ 系的平衡状态图

(6) $CaO-B_2O_3-SiO_2$

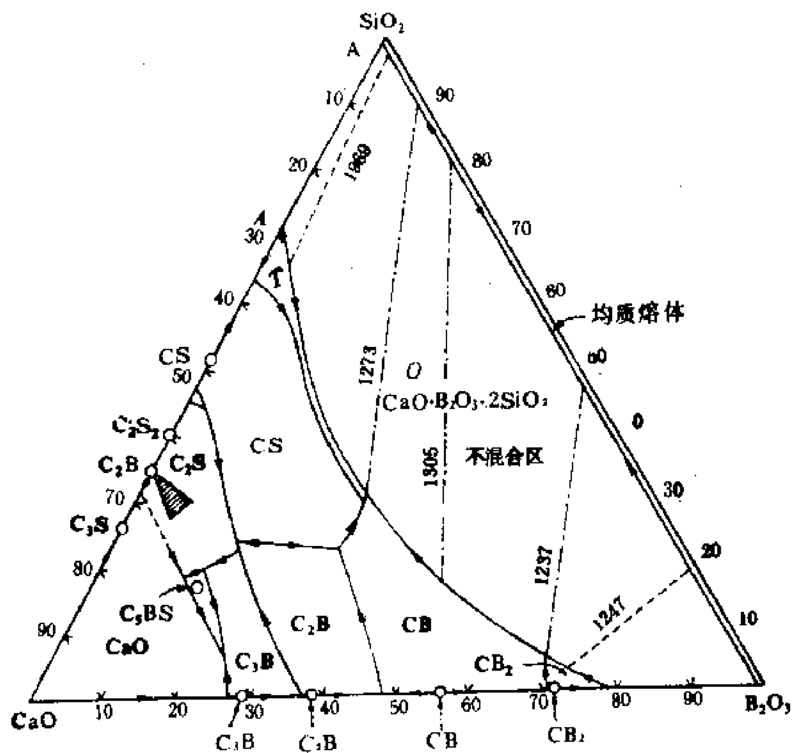


图 21 $CaO-B_2O_3-SiO_2$ 系平衡状态图

附录四　元素的原子和离子半径

附表9　元素的原子和离子半径

原子序数	符号	原子半径/(nm)	离子	离子半径/(nm)
1	H	0.046	H^{-}	0.154
2	He	—	—	—
3	Li	0.152	Li^{+}	0.078
4	Be	0.114	Be^{2+}	0.054
5	B	0.097	B^{3+}	0.02
6	C	0.077	C^{4+}	＜0.02
7	N	0.071	N^{5+}	0.01～0.02
8	O	0.060	O^{2-}	0.132
9	F	—	F^{-}	0.133
10	Ne	0.160	—	—
11	Na	0.186	Na^{+}	0.098
12	Mg	0.160	Mg^{2+}	0.078
13	Al	0.143	Al^{3+}	0.057
14	Si	0.117	Si^{4-}	0.198
			Si^{4+}	0.039
15	P	0.109	P^{5+}	0.03～0.04
16	S	0.106	S^{2+}	0.174
			S^{6+}	0.034
17	Cl	0.107	Cl^{-}	0.181
18	Ar	0.192	—	—
19	K	0.231	K^{+}	0.133
20	Ca	0.197	Ca^{2+}	0.106
21	Sc	0.160	Sc^{3+}	0.083
22	Ti	0.147	Ti^{2+}	0.076
			Ti^{3+}	0.069
			Ti^{4+}	0.064
23	V	0.132	V^{3+}	0.065
			V^{4+}	0.061
			V^{5+}	～0.04
24	Cr	0.125	Cr^{3+}	0.064
			Cr^{6+}	0.03～0.04
25	Mn^{2+}	0.112	Mn^{2+}	0.091
			Mn^{3+}	0.070
			Mn^{4+}	0.052

续附表 9

原子序数	符号	原子半径/(nm)	离子	离子半径/(nm)
26	Fe	0.124	Fe^{2+}	0.087
			Fe^{3+}	0.067
27	Co	0.125	Co^{2+}	0.082
			Co^{3+}	0.065
28	Ni	0.125	Ni^{2+}	0.078
29	Cu	0.128	Cu^{+}	0.096
30	Zn	0.133	Zn^{2+}	0.083
31	Ga	0.135	Ga^{3+}	0.062
32	Ge	0.122	Ge^{4+}	0.044
33	As	0.125	As^{3+}	0.069
			As^{5+}	~0.04
34	Se	0.116	Se^{2-}	0.191
			Se^{6+}	0.03~0.04
35	Br	0.119	Br^{-}	0.196
36	Kr	0.197	—	—
37	Rb	0.251	Rb^{+}	0.149
38	Sr	0.215	Sr^{2+}	0.127
39	Y	0.181	Y^{3+}	0.106
40	Zr	0.158	Zr^{4+}	0.087
41	Nb	0.143	Nb^{4+}	0.074
			Nb^{5+}	0.069
42	Mo	0.136	Mo^{4+}	0.068
			Mo^{6+}	0.065
43	Tc	—	—	—
44	Ru	0.134	Ru^{4+}	0.065
45	Rh	0.134	Rh^{3+}	0.068
			Rh^{4+}	0.065
46	Pd	0.137	Pd^{2+}	0.050
47	Ag	0.144	Ag^{+}	0.113
48	Cd	0.150	Cd^{2+}	0.103
49	In	0.157	In^{3+}	0.092
50	Sn	0.158	Sn^{4-}	0.215
			Sn^{4+}	0.074
51	Sb	0.161	Sb^{3+}	0.090
52	Te	0.143	Te^{2-}	0.211
			Te^{4+}	0.089

续附表 9

原子序数	符号	原子半径/(nm)	离子	离子半径/(nm)
53	I	0.136	I^{-}	0.220
			I^{5+}	0.094
54	Xe	0.218	—	—
55	Cs	0.265	Cs^{+}	0.165
56	Ba	0.217	Ba^{2+}	0.143
57	La	0.187	La^{3+}	0.122
58	Ce	0.182	Ce^{3+}	0.118
			Ce^{4+}	0.102
59	Pr	0.183	Pr^{3+}	0.116
			Pr^{4+}	0.100
60	Nd	0.182	Nd^{3+}	0.115
61	Pm	—	Pm^{3+}	0.106
62	Sm	0.181	Sm^{3+}	0.113
63	Eu	0.204	Eu^{3+}	0.113
64	Gd	0.180	Gd^{3+}	0.111
65	Tb	0.177	Tb^{3+}	0.109
			Tb^{4+}	0.089
66	Dy	0.177	Dy^{3+}	0.107
67	Ho	0.176	Ho^{3+}	0.105
68	Er	0.175	Er^{3+}	0.104
69	Tm	0.174	Tm^{3+}	0.104
70	Yb	0.193	Yb^{3+}	0.100
71	Lu	0.173	Lu^{3+}	0.099
72	Hf	0.159	Hf^{4+}	0.084
73	Ta	0.147	Ta^{5+}	0.068
74	W	0.137	W^{4+}	0.068
			W^{6+}	0.065
75	Re	0.138	Re^{4+}	0.072
76	Os	0.135	Os^{4+}	0.067
77	Ir	0.135	Ir^{4+}	0.066
78	Pt	0.138	Pt^{2+}	0.052
			Pt^{4+}	0.055
79	Au	0.144	Au^{+}	0.137
80	Hg	0.150	Hg^{2+}	0.112
81	Tl	0.171	Tl^{+}	0.149
			Tl^{3+}	0.106

续附表 9

原子序数	符号	原子半径/(nm)	离子	离子半径/(nm)
82	Pb	0.175	Pb^{4-}	0.215
			Pb^{2+}	0.132
			Pb^{4+}	0.084
83	Bi	0.182	Bi^{3+}	0.120
84	Po	0.140	Po^{6+}	0.067
85	At	—	At^{7+}	0.062
86	Rn	—	—	—
87	Fr	—	Fr^{+}	0.180
88	Ra	—	Ra^{+}	0.152
89	Ac	—	Ac^{3+}	0.118
90	Th	0.180	Th^{4+}	0.110
91	Pa	—		—
92	U	0.138	U^{4+}	0.105